

SÉRIE A, N° 657
N° D'ORDRE
1402

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EUGÈNE FOUARD

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES
ATTACHÉ A L'INSTITUT PASTEUR

- 1^{re} THÈSE.** — RECHERCHES SUR L'ÉTAT COLLOÏDAL DE L'AMIDON, ET
SUR SA CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE.
- 2^e THÈSE.** — APPLICATION DES PAROIS SEMI-PERMÉABLES A LA DÉTER-
MINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

Soutenues le *8 février* 1911 devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN.	} <i>Président.</i>
JEAN PERRIN.	
A. FERNBACH	

Examineurs.

LAVAL

L. BARNEOUD & C^{ie}, IMPRIMEURS
8, RUE RICORDAINE, 8

1911



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 657

N° D'ORDRE

1402

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EUGÈNE FOUARD

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES

ATTACHÉ A L'INSTITUT PASTEUR

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ÉTAT COLLOÏDAL DE L'AMIDON, ET
SUR SA CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE.

2^e THÈSE. — APPLICATION DES PAROIS SEMI-PERMÉABLES A LA DÉTER-
MINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

Soutenues le *8 février* 1911 devant la Commission d'Examen.



MM. G. URBAIN.	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN.	} <i>Examineurs.</i>
A. FERNBACH	

LAVAL

L. BARNEOUD & C^{ie}, IMPRIMEURS

8, RUE RICORDAINE, 8

1911

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire G. DARBOUX. — Géométrie supérieure.

Profess. honoraires
 { L. TROOST.
 Ch WOLF
 J. RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique
		BOUTY	Physique.
		BOUSSINESQ	Phys.mathém. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécan. céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie
		KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
		VELAIN	Géographie physique.
		GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN	Histologie.
		HALLER	Chimie organique.
		JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET	Physique
		WALLERANT	Minéralogie.
		ANDOYER	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
		HAUG	Géologie.
		HOUSSAY	Zoologie.
		H. LE CHATELIER	Chimie.
		G. BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
		CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
		C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
		G. URBAIN	Chimie.
EMILE BOREL	Théorie des fonctions.		
MARCHIS	Aviation.		
JEAN PERRIN	Chimie physique.		
G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiol. comparée		
N	Application de l'analyse à la géométrie.		
N	Calcul différentiel et calcul intégral.		

<i>Professeurs-adjoints</i>	{	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
		LEDUC	Physique.
		MATRUHOT	Botanique.
		MICHEL	Minéralogie.
		HEROUARD	Zoologie.
		LÉON BERTRAND	Géologie.
		RÉMY PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		MOLLIARD	Physiologie végétale.
		COTTON	Physique.

Secrétaire D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON REGRETTÉ MAÎTRE

ÉMILE DUCLAUX

Respectueux Souvenir.

A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

DIRECTEUR DE L'INSTITUT PASTEUR

Respectueux hommage.

A MONSIEUR JEAN PERRIN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MONSIEUR A. FERNBACH

MAITRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEUR A L'INSTITUT PASTEUR

Hommage sympathique.

INTRODUCTION

EMILE DUCLAUX, en affirmant la généralité des actions de diastases et de toxines, exprime que « toute réaction cellulaire, dans son œuvre d'analyse ou de synthèse, est accomplie sous l'influence de l'un de ces agents, spécifique pour chacune d'elles ».

Cependant, si cette réaction, au moins dans le cas des diastases, est le plus souvent connue, on ne sait rien encore de précis sur sa cause active. La diastase, « composé chimique », n'a jamais pu être isolée de son milieu d'origine ; il semble, en effet, qu'elle y soit associée avec la substance inerte qui la contient, dans un état d'équilibre éminemment instable ; tous les procédés de fractionnement, tentés pour isoler ce « corps pur », annihilent peu à peu l'activité par laquelle on le révèle, comme s'il disparaissait au fur et à mesure de sa concentration.

En regard de cette matérialité insaisissable, on peut remarquer que la plupart des processus diastasiques peuvent être accomplies sans l'intervention de la diastase elle-même : des catalyseurs minéraux, bien définis, effectuent communément les mêmes transformations ; ainsi, depuis longtemps, on sait intervertir le saccharose par l'action d'un acide ; c'est le même résultat qu'on atteint avec la macération aqueuse d'une culture d'*aspergillus niger*, contenant le composé hypothétique appelé sucrase.

Cependant malgré le terme commun, on n'a pas songé à

assimiler les deux catalyseurs ; la sucrase, à vrai dire, présente une réaction légèrement acide ; une acidité complémentaire, comme l'a démontré A. FERNBACH, peut même activer sa fonction ; mais l'identification se heurte à des obstacles infranchissables ; d'abord, à concentration égale en ions hydrogène, l'activité de la sucrase est incomparablement supérieure à celle de l'acide ; de plus, la sucrase est très exclusive dans le choix des sucres qu'elle peut hydrolyser, outre le saccharose, ce qui a conduit E. FISCHER à énoncer cette remarque importante qu'il existe entre le composant diastase et la substance à transformer une relation de structure stéréochimique ; par contre, un acide quelconque, sans aucune influence élective, hydrolyse, comme le saccharose, tous les autres hydrates de carbone.

Par conséquent, dans l'état actuel de la science, la spécificité étroite des actions diastasiques entraîne une autre conception, celle d'une constitution chimique de la diastase, distincte pour chacune d'elles ; comme on connaît une multitude, sans cesse croissante, de ces réactions, innombrables deviennent les individus de cette classe de « composés chimiques » hypothétiques, non isolables, les diastases et les toxines, qui doublent sensiblement, à eux seuls, le nombre déjà considérable des produits de sécrétions physiologiques.

L'observation courante nous montre un autre aspect commun de toutes ces actions de diastases : on peut dire que dans chaque être vivant, elles s'y développent à des températures presque constantes, comprises en général, entre 0 et 40°. Quand une solution de glucose, par exemple, subit, sous l'influence de la levure, la fermentation alcoolique, cette transformation chimique diffère certainement du procédé de synthèse organique qui, partant du même sucre, aboutit au même état final, en passant par des réactions intermédiaires réalisées à des températures élevées, avec formation de composés de transition qui n'ont jamais apparu dans le procès vital de la levure. Le mode d'action de la zymase de BUCHNER comporte donc un mécanisme inconnu, que nous apprendra sans doute un jour une chimie nouvelle, dans laquelle tous les composés organi-

ques naturels auraient une formation presque isotherme, aux températures très limitées de la vie.

Ces phénomènes ne sont donc pas de simples variations chimiques, discontinues, des complexes organisés ; nous les voyons se poursuivre incessamment dans le temps. Nous les savons soumis à l'étroite dépendance de diverses énergies : ainsi, la synthèse chlorophyllienne est mise en œuvre par des radiations thermiques et lumineuses. Ces changements sont d'ailleurs aussi bien tributaires de variations d'énergie électrique : l'inégalité des concentrations, et, par suite, des pressions osmotiques, la différence de compositions chimiques, entre le protoplasme d'une cellule et son milieu ambiant sont autant de causes régulières, constantes, de différences de potentiel, et de migrations de charges électriques. De sorte que tout changement dans l'édifice cellulaire nous apparaît sous l'aspect d'un phénomène physico-chimique dont l'étude, pour être féconde, doit être poursuivie simultanément dans cette double voie.

Un autre caractère commun à toutes ces réactions de la matière organisée, c'est qu'elles ne se réalisent jamais dans un milieu anhydre ; elles se développent généralement au sein de l'eau. Or, ce liquide possède une propriété physique très importante ; son pouvoir inducteur spécifique est supérieur à ceux de tous les dissolvants connus, et par suite la stabilité et l'indépendance des charges électriques qu'il contient y est beaucoup plus grande. C'est pour cela que l'ionisation des substances dissoutes s'y trouve plus élevée que dans tout autre liquide : M. J. PERRIN a fait ressortir que cette propriété coïncidait avec celle de l'eau d'être le milieu le plus favorable à l'état de pseudo-solution.

Ainsi, pourrait-on, peut-être, déplacer le problème irrésolu des diastases et des toxines sur un autre champ d'investigations : c'est la pensée de ceux qui ont envisagé les diastases comme des catalyseurs, spécifiques, colloïdaux. Dans l'ignorance profonde où nous sommes de leur nature intime, nous ne pouvons guère affirmer que leur substance affecte cette forme physique particulière. puisqu'elle n'a jamais été isolée : il

serait plus exact de considérer simplement que les milieux où se manifeste une activité diastasique ont toujours une structure colloïdale.

On serait conduit à admettre que ce n'est pas un simple hasard qui a groupé des aspects si différents : l'activité diastasique d'un milieu cellulaire serait liée à sa structure colloïdale dans l'eau, liquide intergranulaire très ionisant.

S'il en est ainsi, il est à présumer que les caractères de la fonction diastasique peuvent se rattacher à ceux du colloïde, de telle sorte que la suggestion d'étudier ce dernier apparaît comme entièrement logique, si l'on veut acquérir des documents variés sur la nature essentielle des diastases.

C'est dans ce but qu'ont été entreprises les présentes recherches, sur la structure colloïdale d'une substance organisée. Les principes qui m'ont servi de guides dans leur exécution ont été acquis à l'enseignement de deux Ecoles :

Aux leçons de Microbiologie générale de mon regretté Maître, EMILE DUCLAUX, j'ai pu recueillir et développer quelques-unes des idées qu'il a si largement semées, et le présent exposé pourrait peut-être témoigner de quelques résultats qui devront se situer dans la direction qu'il avait prévue : j'ai sollicité, comme l'accomplissement d'un devoir, de le dédier à sa mémoire.

C'est en vue d'une orientation vers ces voies qu'il avait ouvertes qu'à la suite des leçons de Physique et de Chimie générales des Maîtres de la Sorbonne, je me suis initié, par l'enseignement si élevé de M. JEAN PERRIN, aux méthodes de recherches et d'analyses de la Chimie Physique : j'y ai trouvé, de plus, le précieux secours de ses discussions éclairées, et l'agréable occasion d'exprimer au bienveillant Professeur mes vifs remerciements.

Je dois aux observations critiques de M. MAQUENNE, et à celles de M. C. TANRET, exprimés dans le cours de ces recherches, la réalisation de diverses expériences qui m'ont permis d'approfondir très utilement les questions qui m'étaient posées par mes études.

Je suis aussi redevable envers M. REYCHLER d'une interprétation de plusieurs de mes résultats susceptibles de contribuer à la théorie de l'état colloïdal. De M. HORACE T. BROWN, j'ai reçu les intéressantes observations relatives à ma démonstration de l'homogénéité chimique de l'amidon, et la communication d'une expérience récente, inédite, aboutissant aux mêmes conclusions.

Qu'il me soit permis de remercier ces diverses personnalités scientifiques d'avoir bien voulu honorer mes efforts de leur attention.

Je me rappellerai aussi l'extrême obligeance de M. A. FERNBACH, dont les documents personnels m'ont été fréquemment d'un aide précieux ; les présentes recherches ont eu d'ailleurs pour point de départ les résultats qu'il avait obtenus, avec M. J. WOLFF, sur la préparation d'un « amidon soluble ».

Ce travail a été exécuté à l'Institut Pasteur : je conserverai l'inaltérable souvenir de la bienveillance du regretté Professeur ETARD, près de qui j'ai constamment rencontré toutes les facilités et tous les encouragements dans la tâche quotidienne.

C'est enfin sous l'autorité morale de M. LE DOCTEUR ROUX, Directeur de l'Institut Pasteur, que j'ai pu étudier ce sujet de mon choix, dans la plénitude d'une inappréciable liberté : je me permets de lui présenter ici l'expression de ma plus respectueuse gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

CONSIDÉRATIONS RELATIVES A L'ÉTAT COLLOIDAL ET A LA CONSTITUTION PHYSICOCHIMIQUE DE L'AMIDON

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES D'ÉTUDES DE L'ÉTAT COLLOIDAL

I. — But des présentes recherches

Les nombreuses recherches actuellement engagées sur la structure colloïdale ont été pour la plupart orientées vers les substances minérales ; il faut en voir la raison dans la préparation simple de la matière première, produit d'une précipitation chimique, par double décomposition entre sels, acides, ou bases bien définis ; c'est aussi l'analyse facile des composés obtenus, donnant une méthode très simple pour suivre les changements d'états.

Toute autre est l'apparence du problème posé dans le cas d'un colloïde organique, un amidon, une gomme, une albumine : son mode de formation nous échappe ; elle est l'œuvre inconnue d'une synthèse cellulaire et nous est livrée par une extraction, l'isolant plus ou moins parfaitement des substances qui l'accompagnent.

Y a-t-il donc, dans cet aspect plus ardu de la question, un motif d'en rejeter, ou du moins d'en ajourner l'examen, comme on l'a dit parfois, jusqu'à la possession complète des données relatives aux colloïdes minéraux, ou bien jusqu'à la réalisation synthétique du composé organique ?

Peut-être, au contraire, n'est-il pas impossible que les documents obtenus sur l'état colloïdal de ces substances organisées aident un jour à la création de leurs méthodes de synthèses.

Ce n'est pas non plus parce que leur préparation nous est connue que les colloïdes minéraux doivent se prêter nécessairement à un examen facile au point de vue de leur constitution : si l'on cite par exemple l'hydroxyde ferrique, sa formule est représentée, selon J. DUCLAUX (1), par $\text{Fe}^2(\text{OH})_{5.5}\text{Cl}^{0.5}$ ou Fe^2Cl^e , $80\text{Fe}^2\text{O}^3$, par exemple ; pour MALFITANO (2), elle serait de plusieurs types tels que $\left([\text{Fe}(\text{OH})_3]_n \text{FeCl}\right)_{\text{Cl}}^{\text{Cl}}$: enfin, avec REYCHLER (3), elle devient $m\text{Fe}(\text{OH})_3 - p\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle l'impureté de chlorure ferrique ne figure plus comme partie constituante. Ces formules variées, résultant de préoccupations différentes, aboutissent à des théories bien distinctes dont la diversité atteste que le sujet n'est pas encore, malgré les plus grands efforts, entièrement éclairé.

Puisque, de quelque côté qu'on aborde la solution, elle apparaît tout aussi hérissée de difficultés, il semble préférable de la tenter sur un colloïde organique : nous demeurons mieux ainsi dans les régions voisines du but proposé : étudier la structure colloïdale d'un milieu cellulaire, pour en discerner les rapports éventuels avec les actions diastasiques qui s'y développent.

Il suffit de fixer un choix sur celui qui réunit le mieux les conditions suivantes : présenter la complexité chimique minima dans cette classe qui comprend des hydrates de carbone et des albuminoïdes ; se prêter aussi à une purification, possible à un très haut degré. C'est là une désignation très exclusive de l'amidon, qui a été, pour ces motifs bien définis, l'objet unique des recherches qui vont suivre.

II. — Méthodes antérieures

La littérature chimique contient de nombreuses études de substances colloïdales organiques ; il faut reconnaître, toutefois, qu'elles ne s'intéressent jamais à leur structure physique particulière ; elles ont pour unique objectif de disséquer chimiquement les complexes, en groupements moléculaires constitutifs.

La méthode la plus ancienne consiste à « hydrolyser » le composé par une solution concentrée d'un acide fort ou d'une base forte, aux températures élevées atteintes dans l'autoclave. EMILE DUCLAUX (4), dans les dernières leçons, malheureusement inédites, de son cours de Microbiologie générale, critiquait en cette technique sa violence d'attaque, extrêmement éloignée du processus des transformations cellulaires ; il faisait remarquer, comme conséquence, que les produits séparés, analysés, provenant de cette désagrégation chimique, ne sont pas nécessairement des constituants du complexe détruit ; il exprimait, à cet égard, sa préférence pour un procédé de dislocation modérée, rappelant bien les circonstances d'évolution naturelle des protoplasmes : il s'agissait alors des actions diastasiques.

Ce dernier moyen d'investigation ne peut avoir lui-même, en l'état actuel de la science, qu'une valeur relative et provisoire. Comment, en effet, pose-t-il le problème ? Il s'agit d'étudier les propriétés physiques et chimiques d'un composé colloïdal inconnu, une albumine, un amidon ; pour cela, nous allons soumettre ce complexe à une transformation provoquée, non par un réactif défini, mais par un agent dont nous ignorons plus profondément encore la nature essentielle, la constitution physique et chimique. En somme, les deux composants de la réaction sont inconnus, et la situation est la même que celle qui serait réalisée si, pour analyser un composé minéral, nous n'avions à notre usage que des réactifs dont nous méconnais-

sions entièrement l'identité. Comment alors traduire les réactions accomplies ? Toutes les conclusions établies sur des bases aussi précaires ne peuvent être que très-incertaines, tant qu'on ne saura pas exactement ce que c'est qu'une diastase ; leur élasticité a d'ailleurs permis, au gré des chercheurs, d'élaborer une multiplicité de conceptions libres, soit sur la nature chimique du colloïde, soit sur celle de la diastase.

III. — Méthodes actuelles

Il est évident qu'un procédé de recherche qui serait basé sur l'exclusion absolue de la diastase, aussi bien que de tout réactif non défini, devrait conduire à des notions mieux délimitées sur la constitution des complexes colloïdaux.

En divisant ainsi le problème, il serait logique d'appliquer ultérieurement les résultats acquis, avec une précision bien supérieure, à l'action diastasique elle-même.

Les méthodes physico-chimiques offrent actuellement le moyen de réaliser ce programme d'études : les essais actuels ont été inspirés par ce principe, entièrement nouveau dans l'étude de l'amidon, puisque les nombreux travaux qui se sont succédé dans ce domaine reposent essentiellement sur l'action de la diastase du malt.

Les épreuves auxquelles l'amidon est soumis dans le cours de ce travail consistent d'abord dans l'action, simple ou combinée, mais toujours modérée, d'agents physiques, tels que la chaleur, l'électricité, la lumière. Ces épreuves laissent la substance dans un état final pratiquement identique à son état initial ; c'est là une condition très importante : en effet, l'évolution d'un colloïde, tel que l'amidon, est, comme tout processus cellulaire, un phénomène continu, se développant progressivement dans le temps. Ce facteur « temps », qui n'a jamais joui, en réalité, d'une bien grande considération dans l'étude théorique des phénomènes biologiques, détermine cependant

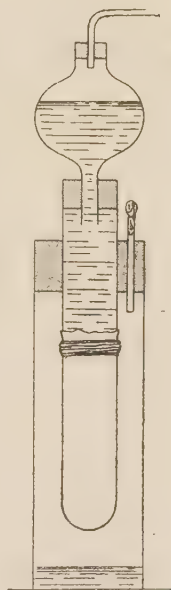
les vitesses de réaction auxquelles sont applicables les lois de la mécanique chimique ; l'étude de la courbe du phénomène peut ainsi donner des indications précises sur le nombre des molécules qui interviennent dans la réaction, lorsqu'on l'ignore, comme il arrive fréquemment dans ces changements complexes : elle peut éclairer, par conséquent, le mécanisme de la transformation.

Le procédé d'examen physique répété permet donc de saisir, à divers instants, sur une même masse de substance, l'état actuel du changement continu qu'elle subit dans le temps, ce qui est irréalisable, comme nous en verrons des exemples, par les méthodes chimiques, aboutissant à une transformation irréversible et à une destruction définitive de la substance première.

Nous allons énumérer successivement les procédés d'études employés dans les présentes recherches :

1° Division mécanique par la membrane de collodion.

La membrane de collodion, primitivement destinée, à la suite des recherches de MM. E. ROUX et SALIMBENI, à faire des cultures microbiennes localisées dans un organisme animal, a été introduite dans la technique des colloïdes par MALFITANO (5). J. DUCLAUX (6) a attribué à cette membrane la propriété d'être semi-perméable pour les substances colloïdales. J'ai montré (7) que cette paroi permettait de distinguer dans une même solution d'amidon colloïdal des particules de diverses dimensions dont l'ordre de grandeur est inférieur à celui des granules colloïdaux, et qui n'est plus décelable par la méthode ultra-microscopique.



Le dispositif représenté ci-contre dispense d'une description plus complète : il permet la filtration aseptique des solutions

colloïdales dans un appareil préalablement stérilisé à l'autoclave. Les liquides ont toujours été stérilisés par chauffages répétés à 65°; dans ces conditions, le colloïde, comme je m'en suis assuré, reste, avant et après cette stérilisation, physiquement et chimiquement identique à lui-même.

2° Chaleur

Ainsi qu'il vient d'être dit, l'amidon colloïdal, extrait de la fécule de pomme de terre, et dont nous donnerons la préparation, a été porté à des températures qui n'ont jamais dépassé celle de 65°, à laquelle le grain naturel se désagrège dans l'eau et donne un hydrosol. Les propriétés de cette substance sont étroitement liées à sa température, qu'on a fait varier de 65° à 0°.

A ce même point de vue, nous aurons à développer les résultats d'observations cryoscopiques, accomplies avec le cryoscope de BECKMANN.

3° Lumière

Diffusion de la lumière. — J'ai utilisé, en diverses circonstances, le procédé d'éclairement des particules d'amidon au moyen de la lumière diffractée, partiellement polarisée, qu'elles peuvent émettre en toutes les directions lorsqu'elles sont pénétrées par un faisceau lumineux intense obtenu à l'aide d'une lampe à arc et d'une lentille convergente.

Microscope, ultra-microscope. — D'autre part, certaines conclusions ont été déduites de la simple observation microscopique; mais l'ultra-microscope m'a fourni dans ce travail des renseignements intéressants: le dispositif employé a été celui de MM. COTTON et MOUTON (8), et je dois à l'obligeance de M. MOUTON l'usage de son appareil et l'initiation à sa méthode; l'examen qualitatif des particules a été effectué comparativement sur l'amidon à l'état pur ou en présence de diverses substances et

m'a permis de suivre, par la disparition totale des rayons diffractés, sous l'influence de modifications de milieu, les changements concomitants de la structure du colloïde.

Lumière polarisée rectilignement. Rotation du plan de polarisation. — On sait que les hydrates de carbone parfaitement solubles, comme les sucres, présentent des solutions actives sur la lumière polarisée. Ces substances ont chacune, dans des conditions de pureté bien définies, un pouvoir rotatoire spécifique, caractéristique du corps pur, mesuré pour des concentrations d'environ 5 0/0.

Dans la même famille, l'amidon possède, à un très haut degré, cette activité optique : du moins, avant ces essais actuels, c'était là une prévision que l'on pouvait tout juste formuler. En effet, toutes les valeurs attribuées au pouvoir rotatoire de l'amidon résultent de mesures effectuées, non sur une matière complètement dissoute, mais colloïdale, comme les amidons dits solubles, ou bien en suspension grossière, comme l'empois d'amidon naturel. Les nombres fournis sont absolument inexacts, pour plusieurs raisons : d'abord, les solutions étant troubles, on ne peut faire les observations polarimétriques que sur des liquides très faiblement concentrés et sous une épaisseur maxima de 1 décimètre. Ainsi, parmi les meilleures déterminations récentes, on peut en citer une de M^{me} GATTIN GRUZEWSKA (9), où la substance est à la concentration de 0,178 0/0 : pour une rotation totale, en tube de 1 décimètre, de 4° environ, on en déduit un pouvoir rotatoire spécifique de 221°. Il est évident que, dans ces conditions, qui ont été jusqu'ici les seules réalisées, l'erreur relative est énorme. De plus, puisque l'amidon n'est pas en dissolution complète, la rotation polarimétrique observée est due à l'activité de toutes les particules contenues dans le liquide. Or, quel est l'état de ces particules ? Sont-elles des agrégats de dimension uniforme, ou bien y a-t-il un mélange de divers granules solides et de molécules dissoutes ? Si ce mélange existe, ses divers éléments sont-ils toujours en proportion constante ? Ont-ils ou n'ont-ils pas un seul et même coefficient d'activité optique ? Comme on

n'a jamais répondu à ces questions, il est évident que tous les nombres donnés comme valeurs du pouvoir rotatoire d'une substance telle que l'amidon n'ont aucun sens précis. Dans le cours de ce travail, il ne sera question que du pouvoir rotatoire de l'amidon dans un état de solution parfaite, état nouvellement caractérisé, à la suite d'une étude des propriétés physiques du corps, accessibles à notre connaissance ; de plus, les mesures accomplies évitent toutes les causes d'erreur que nous avons signalées : en effet, l'homogénéité parfaite des solutions d'amidon, présentant la limpidité de l'eau pure, permet une vision absolument nette des deux plages du champ polarimétrique pour toutes les épaisseurs de liquide, et pour toutes les concentrations en substance dissoute qu'on peut obtenir. C'est ainsi que les observations ont porté sur des solutions d'amidon à 3 0/0 dans des tubes polarimétriques de 5 décimètres de long ; on obtient ainsi des rotations moyennes de 25° et, comme l'erreur absolue est de une division du vernier, soit 2', il en résulte que l'erreur relative est de $\frac{2}{25 \times 60}$ c'est-à-dire de 1 à 2 millièmes, par conséquent très faible.

D'autre part, toutes les mesures ont été faites à température constante ; dans les expériences comparatives, elles ont été effectuées à sensibilité ou erreur relative constante, par rotation totale toujours égale ; ce résultat a été atteint au moyen de l'égalité approximative des diverses concentrations, avec tube de même longueur ou bien pour des concentrations variées, avec des tubes de longueur variable de 1 à 5 décimètres, en raison directe de la dilution.

Par suite de cette précision, toute nouvelle dans le cas de l'amidon, il n'est pas étonnant que les nombres qui seront obtenus ne coïncident pas avec ceux qui ont été donnés antérieurement, dans des conditions de mesures nécessairement inexactes.

En outre, le pouvoir rotatoire spécifique des sucres en dissolution est une constante physique qui a la réputation, justement méritée d'ailleurs, d'être excessivement variable, avec toutes

les influences, physiques ou chimiques, exercées sur la dissolution.

En ce qui concerne l'amidon, elle a une valeur très grande, facile, par conséquent, à mesurer dans toutes ses variations ; j'ai pensé qu'une telle condition donnait précisément le motif d'une étude pouvant offrir quelque intérêt, si cette grandeur se relie à d'autres, qui se modifient simultanément dans l'évolution du colloïde. Quelques résultats obtenus justifieront, je crois, cette simple prévision.

4° *Electricité*

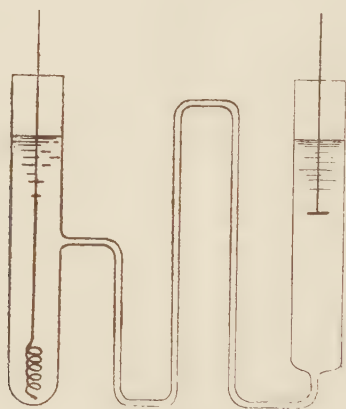
Cet agent a été utilisé dans l'examen du transport électrique des solutions colloïdales d'amidon, ainsi que dans diverses mesures de leurs conductibilités spécifiques.

Transports électriques. — Un des caractères essentiels des solutions colloïdales est ce transport de toutes leurs particules, animées de la même vitesse, dans un champ électrique. C'est par la méthode ultra-microscopique que j'ai vérifié le transport de liquides renfermant, avec l'amidon, un électrolyte : seule, en effet, elle permet de réaliser dans ce cas une observation quasi-instantanée, rendue nécessaire par l'altération du milieu, sous l'influence inévitable d'une électrolyse prolongée.

L'amidon colloïdal, aux granules visibles, se prête fort bien à cet examen, que j'ai pratiqué à l'aide du dispositif expérimental de MM. COTTON et MOUTON. Les précautions indiquées par ces auteurs ont été suivies dans tous les essais : la mise au point, loin des parois, vers le milieu de l'épaisseur de la couche liquide, m'a permis de déterminer le transport sans ambiguïté, avec la vision apparente d'un glissement général du champ.

Mais j'ai eu aussi à rechercher le transport électrique sur l'amidon pur, en solution parfaite ; ici, la méthode ultra-microscopique ne décelant plus aucune particule, j'ai dû effectuer la vérification directe, identique à celle qui donne la mesure de mobilités des ions, comme l'a fait J. DUCLAUX (10) pour divers colloïdes minéraux.

Le tube à courbures représenté ci-dessous contient la dissolution vraie d'amidon. On fait passer le courant électrique, dont l'intensité n'est que de quelques dix-millièmes d'ampère, entre les deux électrodes de platine des deux tubulures extrêmes, de façon à faire passer une quantité totale d'électricité de un à deux coulombs. Dans un tel liquide, qui ne renferme que cinq millièmes de son poids en électrolyte, l'effet d'électrolyse est absolument négligeable. On prélève ensuite, avec une pipette, le liquide du tube réservoir, de même, celui de l'autre branche



extrême, et on compare les compositions chimiques de ces deux liquides à celle du liquide initial: s'il y a eu transport, l'un des deux liquides a perdu, l'autre a gagné une certaine proportion d'amidon, ce que révélera l'analyse chimique.

Conductibilités électriques. — J'ai déterminé les conductibilités à 25° des liquides à amidon, en colloïde ou solution parfaite, additionnés ou non de divers électrolytes, par la méthode de KOHLRAUSCH.

Ces mesures ont eu plusieurs objets distincts: j'ai suivi ainsi, lorsque les indicateurs colorés n'ont plus aucune sensibilité, la disparition des traces d'acide soluble provenant du traitement de purification minérale de l'amidon naturel. L'égalité de conductibilité de l'eau de lavage, après et avant contact avec l'amidon, était le critérium de pureté adopté dans cette prépa-

ration ; j'ai évalué de même des traces d'alcalis (potasse, ammoniaque) dans les liquides au sein desquels l'amidon avait absorbé une fraction de ces bases ; alors que l'analyse chimique ne porterait que sur des quantités minimales dont le dosage pondéral serait certainement erroné, la conductivité indique très exactement la concentration, si on a préalablement établi une courbe type des conductivités de solutions à des dilutions croissantes, connues, du même électrolyte ; la même méthode m'a permis de déterminer les concentrations moléculaires de solutions de diverses bases, minérales ou organiques, contenant une même dose d'ions hydroxyle, comme on le verra dans l'exposé de ces essais.

J'ai enfin contrôlé l'absorption des alcalis par l'amidon au moyen de l'abaissement de conductivité d'une solution alcaline, provoqué par la présence de l'hydrosol.

5° *Analyses chimiques*

Dans le cours de ce travail, j'ai eu à déterminer les proportions d'acide phosphorique et de phosphates acides contenus dans l'amidon purifié ; pour cela un poids convenable d'amidon, qu'on fixera plus loin, a été soumis à une combustion modérée, jusqu'à formation d'une masse homogène de charbon. Celui-ci a été calciné au contact d'azotate d'ammoniaque cristallisé, vérifié pur, jusqu'à incinération complète. La matière minérale, pesée dans certains cas, a été dissoute dans l'acide nitrique, et la solution traitée suivant la méthode classique, par le nitromolybdate d'ammoniaque ; le précipité de phosphomolybdate isolé, étant dissous dans l'ammoniaque, puis traité par le mélange magnésien, on a isolé le phosphate ammoniacomagnésien et pesé le pyrophosphate de magnésium résultant de sa calcination.

Des mesures de double acidité phosphorique ont été accomplies suivant la méthode acidimétrique, en tenant compte des indications fournies par le méthylorange, virant à la saturation

des phosphates primaires, et par la phénolphthaléine, virant à la saturation des phosphates secondaires.

La même méthode acidimétrique et alcalimétrique a été utilisée pour doser les divers acides et alcalis ajoutés, et suivre leurs répartitions dans divers fractionnements du colloïde, modifié par ces réactifs. Les dosages de potasse, nombreux dans ce travail, ont été exécutés par l'alcalimétrie et par les pesées de sulfate et chloroplatinate de potasse.

CHAPITRE II

LES THÉORIES DE L'ÉTAT COLLOIDAL

I. — L'état colloïdal, suivant Emile Duclaux

EMILE DUCLAUX a été un initiateur du mouvement actuel de recherches sur l'état colloïdal : dans son traité classique de Microbiologie (11), il envisage « la différence de propriétés entre un corps coagulé et non coagulé, comme étant surtout d'essence physique : pourtant il y a des cas, dit-il, où il semble que des actions chimiques entrent en jeu ».

Selon sa pensée, « la coagulation est un phénomène à la fois banal et très particulier, banal en ce qu'il peut être provoqué par les causes les plus diverses, particulier en ce sens qu'il ne se manifeste que dans certaines substances, lesquelles ne semblent pas pouvoir subsister sans le présenter ».

Et il discute, au point où en était alors la question, les solutions proposées :

« La coagulation est-elle un phénomène de soudure moléculaire, comportant dans son mécanisme certains rouages de nature chimique ? Il suffit d'admettre, dit-il, que deux molécules se soudent, soit par leurs atomicités libres, si ce sont des chaînes ouvertes, soit avec élimination d'une molécule d'eau, si ce sont des chaînes fermées. »

« La coagulation est-elle un phénomène de soudure physique, dans lequel l'union des composants est plus ou moins stable, et diffère d'une véritable combinaison chimique par son

caractère mal défini, par la disproportion entre les poids des divers composants, et par leur variabilité, suivant les conditions de formation ? »

EMILE DUCLAUX, en l'absence de preuves de la première hypothèse, voit dans la multiplicité des sulfures colloïdaux nMS, H_2S , de PICTON et LINDER, un argument favorable à la seconde conception.

Il ressort cependant de sa discussion cette remarque bien curieuse : « Le mécanisme de la coalescence par élimination de l'hydrogène sulfuré pour les sulfures est le même que celui par élimination de l'eau dans le cas des matières coagulables ».

Ainsi, avec EMILE DUCLAUX, nous considérons que certaines matières organiques, telles que l'amidon, et non d'autres, comme les sucres, prennent dans l'eau l'état colloïdal, état variable avec celui d'une liaison moléculaire possible entre les éléments colloïdaux et le milieu submergeant : l'amidon est un colloïde parce qu'il a certaines propriétés, physiques ou chimiques, que n'a pas un autre hydrate de carbone, comme un sucre ; c'est aussi dans l'eau et non dans un autre liquide, comme l'alcool, qu'il affecte cette structure, parce qu'une réaction, physique ou chimique, est possible entre l'eau et la substance du granule : la condition que remplit l'alcool, presque au même degré que l'eau, d'être un liquide bon ionisant, de grand pouvoir inducteur spécifique, comme tous les milieux où subsiste l'état colloïdal, n'est donc pas suffisante.

II. — Théories actuelles

Ces idées n'ont guère laissé de vestiges dans les conceptions actuelles ; qu'il s'agisse d'une théorie physique ou d'une théorie chimique, la substance même du colloïde est généralement considérée comme invariable, sinon physiquement, du moins chimiquement ; tous ses changements sont extérieurs à elle-même ; sa matière n'intervient pas, comme individu chimique

déterminé ; elle se réduit, suivant les uns, à une surface, sur laquelle s'effectuent certaines transformations physiques ; elle n'est, suivant les autres, que le substratum de réactions chimiques auxquelles prennent part uniquement les éléments étrangers qui l'accompagnent.

Prenons, par exemple, la théorie chimique de J. DUCLAUX (12) ; il s'agit de la coagulation irréversible des colloïdes minéraux sous l'influence des sels métalliques : ces éléments étrangers constituent ce qu'il appelle la partie active du colloïde, c'est-à-dire le sel resté en excès, que la purification peut enlever progressivement ; la coagulation du colloïde sous l'influence d'un sel est toujours accompagnée d'une réaction chimique de substitution entre la partie active et les radicaux du sel coagulant. Si on purifie le colloïde de cette partie active, sa stabilité diminue parallèlement, en ce sens que la quantité du sel nécessaire à la coagulation diminue en même temps.

Ainsi, un hydrate ferrique colloïdal étant $\text{Fe}^2\text{Cl}_6, 40\text{Fe}^2\text{O}^3$, la coagulation du complexe est simultanée à une réaction dans laquelle intervient seule l'impureté, Fe_3Cl_6 ; la substance de l'hydrate ferrique proprement dit n'est pas considérée comme variable moléculairement.

Il en est de même dans les conceptions physiques de l'état colloïdal. Suivant HARDY (13), la surface du granule au contact du liquide est le siège d'une couche électrique double ; cette électrisation est une condition nécessaire de stabilité du colloïde ; la neutralisation de la charge adhérente, sous l'influence de l'ion coagulant, de signe opposé, est l'antécédent de la coagulation.

BREDIG (14) remarque que la coagulation comporte effectivement, avec la décharge électrique du granule, une diminution de surface. Il rattache alors ce phénomène à la théorie électrocapillaire de LIPPMANN : elle nous apprend que la tension superficielle au contact de deux corps dépend de la densité électrique de la couche de HELMHOLTZ ; cette tension passe par un maximum pour une différence de potentiel nulle entre les deux surfaces. L'ion coagulant produirait cet accroissement de ten-

sion en même temps que la décharge électrique du granule : quand la tension est maxima, le granule est désélectrisé et le colloïde est dans son état le plus instable, le plus favorable à la coagulation.

Mais cette conception suppose qu'il existe toujours une tension positive au contact de la surface des granules : par conséquent, la compression superficielle existe toujours, sans l'intervention d'un agent étranger ; autrement dit, selon BREDIG, un colloïde est toujours en voie de coagulation ; il tend sans cesse, spontanément, mais lentement, vers sa forme d'équilibre stable, le coagulum.

Cette spontanéité de la coagulation n'est pas toujours visible expérimentalement ; un colloïde ne fait pas que se coaguler : il peut même acquérir une stabilité plus grande dans sa division granulaire. La théorie de J. PERRIN prévoit seule ces tendances opposées :

M. J. PERRIN (15) suppose que la charge des granules est due aux causes qui déterminent l'électrisation par contact d'une grande paroi, sous l'influence dominante des ions hydrogène et hydroxyle :

« Supposons, dit-il, dans une solution sursaturée d'une substance donnée, un germe de celle-ci, extrêmement petit : en général, il ne porte pas de charge, et il grossira ; puis, au delà d'une certaine taille, il portera en moyenne un électron, charge d'un ion monovalent ; nulle cause encore ne l'empêchera de grandir ; ensuite, il portera deux électrons qui se repousseront en distendant le granule formé. Celui-ci pourra se segmenter en deux, à moins que la force répulsive soit insuffisante ; il faudra un diamètre plus grand, avec un plus grand nombre d'électrons pour que s'accomplisse la division.

Si donc une substance prend au contact de l'eau une faible tension superficielle et une forte électrisation, un état stable sera réalisé pour des particules d'un certain diamètre. Par un accroissement de l'électrisation, on diminue la grosseur moyenne du grain qui correspond à l'équilibre stable ; pour un abaissement de cette électrisation, on augmente son diamètre

et au-dessous d'une certaine valeur critique, la segmentation devient impossible et les granules s'agrègent par tension superficielle : c'est la coagulation. »

En somme, les diverses conceptions qui viennent d'être résumées n'attribuent à la substance du colloïde qu'un rôle passif dans l'évolution du colloïde : on peut, par la pensée, remplacer tous les granules par ceux d'une autre substance ; il suffit que les forces en présence ou bien que les réactions chimiques superficielles soient les mêmes pour que s'accomplissent les mêmes changements apparents.

La matière du colloïde est, selon J. DUCLAUX (16), totalement insoluble ; aussi, dans ses relations extérieures, il existe un passage infranchissable entre les deux éléments en présence, la substance du granule, et celle du milieu submergeant : c'est la surface de contact.

III. — Colloïdes réversibles et colloïdes irréversibles

J. DUCLAUX, ajoute à ce caractère essentiel d'insolubilité, qu'il attribue aux colloïdes, une autre propriété qu'il considère comme générale (17) : c'est l'irréversibilité des transformations colloïdales. Il ne peut ainsi se rallier à l'opinion formulée par HARDY (18), considérant qu'à cet égard les colloïdes se divisent en deux classes, l'une des deux, comprenant la gélatine, pouvant subir des transformations réversibles : « rien n'autorise, suivant J. DUCLAUX, à considérer la gélatine comme un seul colloïde ; c'est évidemment, comme toute substance vivante, un mélange complexe dont les propriétés peuvent être différentes de celles de ses composants ».

Mais l'argument ne suffit pas, selon nous, à généraliser cette irréversibilité : en effet, en supposant que la gélatine soit un mélange complexe, la réversibilité de ses changements sous l'influence de la chaleur n'en est pas moins un fait incontestable ; il existe donc, sinon une substance, du moins un état

colloïdal dont les transformations sont réversibles et l'étude de cette manière d'être peut offrir un certain intérêt.

D'ailleurs, si rien n'autorise à considérer la gélatine comme formée d'une substance unique, rien n'autorise davantage à la considérer comme un mélange ; EMILE DUCLAUX, dans les dernières leçons inédites de son cours de Microbiologie, s'opposait très vivement à cette tendance générale actuelle de considérer une substance albuminoïde donnée comme un mélange de nombreux individus chimiques, uniquement révélés par des précipitations partielles, au contact de sels alcalins ou alcalino-terreux, qui nous ont donné les classifications d'albumines et de globulines.

Cependant, si l'on veut accorder à cette notion de réversibilité le sens précis que lui donne sa définition thermodynamique, il faut bien reconnaître que la transformation en question n'est pas théoriquement réversible ; on sait bien, en technique bactériologique, que les milieux nutritifs à base de gélatine ne peuvent être impunément chauffés plusieurs fois aux températures de l'autoclave, sans finir par perdre, très rapidement, leur faculté de gélification par refroidissement : la gélatine, dans ces conditions, s'hydrolyse à la faveur d'une action combinée de l'eau et de la chaleur. Cette restriction expérimentale n'est pas particulière à l'exemple choisi ; la réversibilité théorique n'existe pas dans le domaine des faits ; chaque fois qu'elle est apparente, la substance, en réalité, tend lentement, mais fatalement, vers un équilibre stable, définitif, après avoir parcouru un certain nombre de fois le cycle de ses transformations. C'est ce que l'on appelle un changement pratiquement réversible.

L'idée que la substance du granule peut ne pas être chimiquement immuable dans le milieu colloïdal sera suggérée et précisée par les présentes recherches (19) ; elle est contenue dans une théorie récente de l'état colloïdal que M. REYCHLER (20) présente comme une théorie chimique, très différente, d'ailleurs, de ses devancières. Ainsi, il représente une particule du gel ferrique, non par $\text{Fe}(\text{OH})_3$, agissant moléculairement, mais par un ensemble $m\text{Fe}(\text{OH})_3 - n\text{H}_2\text{O}$. Ici m et n sont variables

d'un état granulaire à l'autre ; ces différents groupements sont légèrement basiques, et un peu dissociables. Si la déshydratation progresse, elle aboutit à la formation du gel ; si elle diminue, elle augmente la stabilité de l'état colloïdal. M. REYCHLER admet cependant bien que des phénomènes physiques d'adhésion, de dissolution, peuvent superposer leurs effets au changement chimique.

Une conception physico-chimique du phénomène, dans son ensemble, sera proposée dans le travail actuel.

CHAPITRE III

L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR LA CONSTITUTION DE L'AMIDON

I. — Recherches antérieures.

Exposé des propriétés essentielles de l'amidon.

Les recherches poursuivies depuis si longtemps déjà sur la constitution de ce corps ont amené leurs auteurs à des conceptions très différentes.

Si CAVENTOU (21) y vit une substance unique, colorable en bleu par l'iode dans toutes ses parties, GUIBOUT (22) y admit deux substances distinctes, plutôt par leur structure physique que par leur composition chimique ; DE SAUSSURE (23), RASPAIL (24), GUÉRIN-VARY (25) CHEVREUL (25) en firent un mélange de deux substances, l'une, soluble, l'autre, insoluble dans l'eau. Avec PAYEN et PERSOZ (26), qui introduisirent dans cette étude un réactif nouveau, la diastase du malt, cette notion de deux substances composantes reparait ; mais avec ce réactif, la division ne correspond plus aux proportions des auteurs précédents ; la même opinion revient avec NÆGELI, puis BROWN et HERON (27) ; avec BÉCHAMP (28), l'amidon est une substance homogène.

La gelée épaisse, translucide, bien connue sous le nom d'empois, qu'on obtient lorsqu'on chauffe ensemble, en les agitant, de l'amidon naturel et de l'eau, prend une opacité croissante avec le temps ; ce changement spontané avait été signalé par GUÉRIN-VARY et BÉCHAMP.

Les travaux antérieurs à notre époque actuelle ont fait envisager l'amidon comme un hydrate de carbone dont la formule serait $(C_6H_{10}O_5)_n$, dans laquelle n n'a jamais pu être déterminé ; ce qu'on sait seulement, c'est que son poids moléculaire est considérable ; on a formulé l'opinion qu'il était en outre variable avec l'origine végétale de cette substance.

L'empois d'amidon possède la propriété de se colorer en bleu par l'iode ; la dite coloration disparaît par le chauffage, pour reparaitre à froid ; elle est aussi supprimée par une addition d'alcali et reconstituée alors par une neutralisation ultérieure. Si on alcalinise peu à peu un bleu d'empois par des apports successifs d'une solution d'ammoniaque à quelques millièmes, on voit la teinte décroître progressivement et lentement ; de telle sorte que l'intensité du bleu d'iode est tributaire de la température et de la réaction du milieu.

Lorsqu'on chauffe à l'autoclave cet empois gélatineux, sa viscosité diminue d'autant plus que l'action de la chaleur a été plus prolongée, et que la température a été plus élevée.

Si l'on soumet également à l'action de la chaleur, vers 100° , un empois additionné de 5 à 10 0/0 d'un acide minéral, l'amidon se saccharifie progressivement en glucose et en un résidu décroissant, formé par des dextrines.

Une désagrégation chimique analogue, mais limitée au maltose, est accomplie par la macération de malt.

Si le terme de ces réactions d'hydrolyse, glucose ou maltose, est nettement connu, il n'en est pas de même des produits intermédiaires qualifiés dextrines ; celles-ci ne se différencient, soit entre elles, soit avec l'amidon originel, que par des caractères très incertains : telles sont les teintes diverses que l'iode communique à leurs pseudo-solutions ou bien encore les divisions successives, au moyen de solutions alcooliques de titres variables, d'un empois d'amidon en voie d'hydrolyse, ou bien encore les vitesses variables de leur saccharification, par les acides ou par le malt.

II. — Théories de M. Maquenne

Les travaux contemporains sur l'amidon ont en vue, pour la plupart, de préciser les conditions de transformation de l'amidon en maltose, sous l'influence de la diastase du malt, sans en déduire de conclusions fermes sur la structure de l'amidon : on trouve, dans cet ordre d'idées, les recherches de MUSCULUS, BROWN et HÉRON, O'SULLIVAN, BROWN et MORRIS, LINTNER, A. FERNBACH, POTTEVIN, LINDET, LING, A. FERNBACH et J. WOLFF ; EMILE DUCLAUX (29) a discuté les conclusions d'un grand nombre de ces auteurs et présenté une théorie nouvelle des phénomènes de saccharification de l'amidon, en rapport avec sa constitution. Tout spécialement les travaux récents de M. MAQUENNE (30), de MM. MAQUENNE et ROUX (31), de M^{me} GATIN-GRUZEWSKA (32) ont en vue la composition chimique de l'amidon naturel et le changement subi spontanément par l'empois, que M. MAQUENNE désigne sous le nom de rétrogradation. Selon M. MAQUENNE (30), le grain de fécule renferme à peu près 3 0/0 d'une substance qu'il appelle amylose, qui serait caractérisé par sa résistance à la diastase du malt. Cette substance est répartie à la surface du grain de fécule et le protège contre les actions dissolvantes. Une formation irréversible d'amylose se poursuit dans la rétrogradation de l'empois, favorisée, en outre, par le froid, par les acides forts, les alcalis et probablement la plupart des électrolytes.

Selon MM. MAQUENNE et ROUX (31), l'amylose ne diffère par aucune propriété essentielle de l'amidon lui-même. Sa proportion dans l'amidon ordinaire représente la majeure partie du grain, qui en contient 80 à 85 0/0 de son poids, entièrement saccharifiable par le malt en quelques heures ; le reste, 15 à 20 0/0, serait la matière qui reste non saccharifiée, après les premières heures de l'hydrolyse rapide d'un empois d'amidon,

et qui doit rendre celui-ci mucilagineux : les auteurs l'appellent amylopectine. En conclusion, ils considèrent l'empois comme « une solution parfaite d'amylose épaissie par l'amylopectine » ; « il devrait suffire, disent-ils, de filtrer un empois quelconque non encore rétrogradé pour en séparer au moins une partie de l'amylose ; malheureusement, l'empois bien gélifié ne filtre pas ».

L'amylopectine hypothétique, qu'ils ne purent isoler, M^{me} GATIN GRUZEWSKA (32) annonce l'avoir séparée de l'amidon par les deux procédés suivants :

On ajoute à l'empois un quart de son volume de soude à 40 0/0, à chaud, puis un volume « convenable » d'alcool ; le précipité serait l'amylopectine. Avec cet auteur, ce n'est plus l'amylose, comme il a été dit précédemment, qui forme l'enveloppe du grain, c'est le mucilage, l'amylopectine.

On peut aussi traiter la fécule crue par la soude, à froid ; les grains se gonflent, les enveloppes se brisent, l'amylose dissous se déverse au dehors ; en neutralisant par l'acide acétique, les enveloppes se contractent, et on sépare ainsi un précipité d'amylopectine représentant 40 à 45 0/0 du poids total ; le taux d'amylose n'est plus 80 à 85 0/0 ; il est abaissé à 55-60 0/0.

Une représentation nouvelle concernant la structure physique de l'empois d'amidon, a été émise par M. MAQUENNE : suivant une notion courante, fort ancienne, celui-ci est bien colloïdal ; l'auteur lui-même, dans son premier mémoire sur l'amidon, admet que la rétrogradation n'est autre chose qu'un cas particulier de la coagulation des colloïdes ; mais, de ses études ultérieures, il précise l'opinion que « l'empois non surchauffé n'est pas un véritable colloïde, car l'amylose s'y trouve en solution parfaite et l'amylopectine forme les pellicules montrées par M^{me} GATIN, visibles au microscope et obtenant mécaniquement les filtres. Il n'en est pas de même de l'empois cuit sous pression, dans lequel l'amylopectine a perdu, par hydrolyse partielle, sa forme organisée ; le colloïde, si toutefois il s'en produit un, est le résultat de l'hydrolyse ».

III. — Incertitude de nos connaissances sur la constitution de l'amidon

On peut facilement reconnaître que les procédés de fractionnement employés jusqu'ici dans l'étude de l'amidon n'apportent dans la discussion des résultats aucune base solide, au point de vue chimique, ainsi que nous allons l'exposer, en rappelant à cet égard les critiques de E. DUCLAUX :

D'abord, c'est l'emploi de la diastase, réactif, nous l'avons déjà indiqué, dont la constitution et, par suite, l'identité, nous sont totalement inconnues ; ses effets gradués, en deçà du terme définitif de la dislocation, le maltose, ne sont susceptibles d'aucune mesure précise des divers produits de la réaction.

Ensuite, c'est le procédé mécanique de séparation, la filtration ; jamais, dans les travaux sur l'amidon, les notions de solubilité, de solution parfaite, fréquemment invoquées, n'y ont été définies par des caractères physiques mesurables ; de plus, les filtres séparateurs ont été quelconques, formés de diverses celluloses, ou de bougies de porcelaine poreuse, chacun d'eux déterminant une division qui lui a été particulière. Nous verrons, dans les recherches qui vont suivre, l'importance d'une telle remarque, en utilisant le filtre à membrane de collodion, d'usage tout récent dans l'étude des colloïdes.

Les précipitations fractionnées de M^{me} GATIX, sur un mélange d'amidon, de potasse et d'alcool, conduisent à un certain poids de précipité : mais celui-ci varierait suivant les proportions de matières en présence, suivant la quantité du coagulant, l'alcool. Si même on changeait le temps d'action de la potasse concentrée sur les grains d'amidon, il est bien certain qu'on produirait une désagrégation plus ou moins profonde, laissant un résidu solide toujours différent.

Puis, c'est la réaction de coloration de l'amidon par l'iode, dont les variations d'intensité ont été des motifs d'interpréta-

tions. Malheureusement, on ignore ce que c'est que la teinte bleue, variable avec la température et la réaction du milieu. On a voulu y voir un iodure, véritable composé chimique ; PAYEN en a donné une formule, MYLIUS, une autre ; EMILE DECLAUX (33) envisage, dans cette formation du bleu, un phénomène de teinture, analogue au bleu d'iode et de sous-acétate de lanthane, et aussi à celui de la cellulose, après son imprégnation par l'acide sulfurique à froid, bleu qui ne se produit plus lorsque des lavages répétés de cet acide ont ramené le même échantillon de cellulose à son état primitif d'agrégation. Le même auteur pense que ce sont là les caractères d'un simple phénomène d'absorption ; il rappelle les expériences de HARZ et de MUSCULUS, qui prouvent, en effet, que la fixation de l'iode et la teinte dépendent de la nature de l'amidon et de sa structure physique : comme celle-ci varie à son tour sous l'influence de tous les réactifs physiques ou chimiques qu'on y ajoute, la division en amidon peu colorable ou très colorable par l'iode ne peut fournir que des indices très relatifs.

IV. — Interprétation des résultats par les raisonnements de la mécanique chimique

De plus, les faits dégagés n'ont jamais été soumis au contrôle des lois de la mécanique chimique et sont en désaccord avec elles :

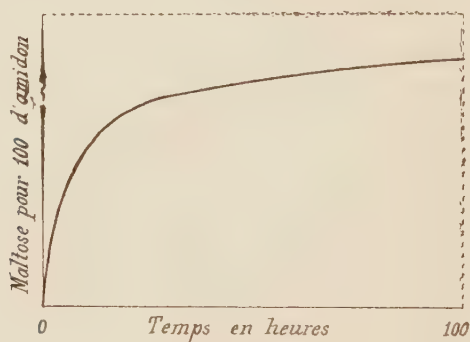
Ainsi, lorsqu'on saccharifie un empois d'amidon par le malt, si on note, en fonction du temps, la quantité de maltose formé, on trouve une série de valeurs qu'on peut relier par la courbe ci-contre, type de celles obtenues par MM. MAQUENNE et ROUX (34).

Suivant ces auteurs, une telle courbe montre que la saccharification de l'amidon comprend deux phases absolument distinctes : l'une, très rapide, qui, en quelques heures, maltosifie les $\frac{4}{5}$ de l'amidon, l'autre, lente, qui met plusieurs jours à

finir le travail commencé ; les deux périodes se succèdent presque sans transition.

Dans la première période, c'est l'amylose, en solution parfaite, qui serait attaqué rapidement ; enfin, puisqu'il y a une seconde période d'attaque lente, c'est un autre corps qui se transforme, ce qui justifierait l'existence hypothétique de l'amylopectine.

On peut remarquer, cependant, que la courbe ne présente nulle part de point anguleux, qui marquerait sans ambiguïté la



succession de deux réactions différentes. Au contraire, elle est absolument continue ; la variation de maltose, de plus en plus lente, nous montre une courbe unique à branche infinie ; son allure est exactement la même que celle des réactions relatives à un seul système chimique, tendant vers un équilibre stationnaire.

Ainsi, c'est par une courbe absolument analogue que GULDBERG et WAAGE (35) ont relié les expériences de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES sur la réaction d'éthérification : en partant d'un mélange d'alcool et d'acide acétique, les ordonnées de la courbe figurée ici représenteraient la proportion d'éther formé à chaque instant ; au fur et à mesure que le temps augmente, la quantité d'éther produit par unité de temps diminue de plus en plus.

Peut-on conclure, à ce degré éloigné d'avancement de la réaction, sous prétexte qu'elle ne progresse plus qu'avec une

extrême lenteur, après avoir été rapide, que les composants qui se transforment ne sont plus ceux du mélange initial ?

Depuis l'établissement des lois de la cinétique chimique, nous connaissons bien le mécanisme de ces réactions. Si nous mettons en présence a molécules-grammes d'alcool, b molécules-grammes d'acide acétique, c molécules-grammes d'éther acétique, d molécules-grammes d'eau, dans un volume V total, à une température t , nous savons que la vitesse vraie de la réaction est la différence de deux vitesses opposées, celle de l'éthérification, celle de la saponification. k et k' étant des constantes à la température t , on sait que, à un instant donné, quand x molécules-grammes d'alcool et d'acide ont été éthérifiées, la vitesse vraie est $v = k \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V} - k' \frac{c+x}{V} \cdot \frac{d+x}{V}$

ce qui veut dire qu'une influence antagoniste croissante des produits de la réaction abaisse, jusqu'à l'annuler, la vitesse vraie apparente de la transformation totale : c'est alors l'équilibre stationnaire ; mais, en réalité, les deux réactions opposées se poursuivent sans cesse, et invisiblement, car elles ont des vitesses égales.

Ces conséquences de la théorie cinétique s'appliquent à toutes les réactions, même pratiquement complètes ; dans ce cas, l'une des vitesses est énorme par rapport à l'autre, qui n'a pas d'influence retardatrice appréciable.

Bien avant l'énoncé précis de ces lois, PAYEN en 1834, avait exprimé que l'arrêt des transformations étudiées pouvait être attribué à l'action antagoniste du maltose. Cette idée fit école et nous la retrouvons analysée, mise au point des connaissances du moment, par EMILE DUCLAUX (36) ; en conclusion, suivant cet auteur, « il y a une gradation continue dans la structure des complexes du grain d'amidon, depuis ceux qui se transforment très rapidement dans les réactions, jusqu'aux plus résistants, les moins solubles ; mais il n'existe aucune barrière entre deux catégories de composants et c'est un peu artificiellement qu'on lui suppose des phases. A un moment quelconque dans le cours de l'hydrolyse, les éléments de dégradation

finale sont juxtaposés à d'autres, qui sont encore dans leur complexité primitive, au milieu de tous les groupements intermédiaires résultant d'une dislocation partielle et progressive ».

« Cette simultanéité d'états diversement avancés se retrouve à tout instant de la transformation et le mélange d'équilibre serait un assortiment moyen, constant, lorsque les conditions extérieures sont constantes ».

Selon MM. MAQUENNE et ROUX (37), il faudrait, pour accepter ces théories, constater l'existence d'une limite réelle, invariable, qui n'existe pas en fait.

Or, cette limite est toujours la même dans des conditions strictement identiques ; elle ne varie qu'avec les conditions de milieu, physiques et chimiques ; est-ce une raison pour que les transformations de l'amidon n'obéissent pas aux lois générales ?

Si nous nous reportons à la vitesse de réaction figurée précédemment, nous comprenons bien que les deux vitesses opposées, par suite, la vitesse résultante et l'état d'équilibre, changent quand on modifie les concentrations initiales a , b , c , d ; nous comprenons aussi que k et k' , et par suite la vitesse, varient avec tous les changements du milieu, tels que la pression, la concentration du réactif, diastase, acide, base, sel, leurs dissociations ionique et hydrolytique, et aussi l'état physique et chimique de la substance, comme sa structure initiale, puisqu'il s'agit ici d'amidon pouvant être en suspension ou à l'état dissous.

Nous savons, en outre, d'après la relation théorique de VANT'HOFF, que le changement de température possède la même influence variable suivant une loi bien définie : si, dans le cas invoqué de l'éthérification, l'équilibre reste sensiblement constant, quelle que soit la température, c'est un cas prévu par cette loi pour toutes les réactions à variation nulle d'énergie interne, c'est-à-dire les réactions réversibles ; mais pour atteindre alors cet état d'équilibre unique, il faut, aux températures basses, une durée d'action considérable, comme des années, au lieu d'un nombre d'heures, facile à atteindre aux températures élevées.

Si on envisage sous cet aspect le problème des transformations progressives de l'amidon, l'observation des quantités de maltose formé n'a jamais porté que sur une durée d'action maxima de quelques jours. Ce temps a-t-il été suffisant pour atteindre l'équilibre stationnaire, quand on a fait des saccharifications par le malt, à basse température? Il est bien évident que non, et M. MAQUENNE a justement fait remarquer l'erreur des anciens observateurs, qui croyaient la saccharification terminée lorsque seulement sa vitesse devenait lentement variable.

Il y a même ici quelques causes de ralentissement qui n'existent pas dans l'hydrolyse d'un éther soluble. Celle-ci, en effet, s'accomplit entre molécules libres, en solution homogène; dans le cas actuel, il s'agit d'une dégradation qui, au départ, porte sur un réactif colloïdal, l'amylase, et sur une matière en suspension, l'amidon de l'empois, pour aboutir à un terme final, le maltose, en solution parfaite. La dislocation de l'amidon s'accomplit donc en milieu hétérogène; le nombre de molécules libres, réagissantes, est toujours beaucoup plus petit que dans une solution parfaite à même concentration: par conséquent, les autres conditions étant identiques, le temps d'action doit être nécessairement plus grand.

D'ailleurs, tant qu'on ne saura pas ce que c'est qu'une diastase, tous les efforts qu'on tentera vers cette vérification d'un équilibre unique, indépendant de la température, seront vains: en effet, la diastase est un catalyseur; on sait bien que celui-ci modifie la vitesse d'une réaction sans changer la position de son équilibre; mais la puissance d'une diastase, en particulier, celle du malt, varie considérablement avec la température: si on la fait agir à une température éloignée de son optima, son activation catalytique devient sensiblement nulle, et une autre cause de durée nous semble, de ce côté, se superposer aux précédentes.

V. — Conception de E. Duclaux sur la réversibilité des transformations de l'amidon

EMILE DUCLAUX avait bien prévu que la dégradation de l'amidon peut être une transformation pratiquement réversible.

MM. BROWN et PICKERING (38) ont donné à cette notion une base expérimentale ; ils ont mesuré par la méthode calorimétrique la chaleur d'hydrolyse de l'amidon solubilisé en maltose, ainsi que celle du saccharose en sucre interverti. La valeur obtenue de 2 cal. 6 par gramme d'amidon est comparé par EMILE DUCLAUX à celle de 11 cal. 21 par gramme de saccharose. Il fait remarquer que ce nombre est faible pour l'amidon : « On peut en conclure (39), dit-il, que la réversibilité sera théoriquement plus facile pour lui que dans le cas de l'inversion du saccharose ». C'est là une simple déduction d'une règle rigoureuse de thermodynamique qui nous donne le droit de prévoir la réalisation facile d'un processus inverse de celui de la dégradation : il sera évidemment provoqué par une variation très petite de certaines conditions imposées par la transformation directe, variation qu'on n'a jamais ni cherchée ni déterminée.

Nous trouvons d'ailleurs déjà dans la science des faits expérimentaux qui appuient cette conception et que, du reste, EMILE DUCLAUX n'avait pas manqué de grouper dans un même ensemble :

Représentons schématiquement la réaction de dégradation de l'amidon A en maltose M ; m molécules d'amidon A hydrolysées par n molécules d'eau donnant réversiblement p molécules de maltose M. La réaction $mA + nH_2O \rightleftharpoons pM$ obéit à la loi des équilibres ; comme conséquence de cette loi rigoureusement démontrée, si, après que l'équilibre est atteint, nous ajoutons une certaine quantité d'amidon, nous devons observer que l'équilibre se déplace en faveur du système maltose ; de

même, si nous enlevons une certaine quantité des matériaux du système maltose, l'équilibre doit aussi se déplacer en faveur de ce dernier. Dans les deux cas, la réaction, d'abord arrêtée, devra partir à nouveau pour former une nouvelle quantité de ce sucre.

EMILE DUCLAUX signale, pour la vérification du premier cas, l'expérience de MM. MORITZ et GLENDINNING (40) : ces deux auteurs font une saccharification d'un empois d'amidon à 52° ; au moment de l'équilibre stationnaire apparent, terminant la phase rapide, ils ajoutent une nouvelle quantité du même empois ; la réaction repart à nouveau avec une vitesse nettement mesurable. Cette opération, répétée encore, donne un nouveau départ, un nouvel équilibre.

A l'appui du second cas, EMILE DUCLAUX cite l'expérience de M. LINDET (41) ; après avoir fait une saccharification à refus à 62°, cet auteur ajoute au liquide les quantités de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de soude nécessaires pour précipiter le maltose présent et celui à former : la saccharification, qui s'était arrêtée, reprend à nouveau, jusqu'à un nouvel état d'équilibre, très distinct du premier.

Les conclusions de ces deux essais sont donc bien d'accord avec la loi d'action des masses actives.

Une expérience capitale à réaliser, dans cette vérification, consisterait à remonter du maltose à l'amidon ; la démonstration directe et complète nécessiterait une addition de maltose à un mélange provenant d'une saccharification d'amidon amenée à son équilibre stationnaire ; en déterminant des conditions nouvelles telles qu'un apport très faible d'une énergie appropriée, une modification très petite de la réaction du milieu, en présence, peut-être, de l'amylase, un choix de températures différentes de celle favorable à l'hydrolyse, l'équilibre devrait se déplacer, conformément à la loi de GULDBERG et WAAGE, du côté du système opposé, vers une formation de l'amidon : la vérification devrait alors reconnaître un accroissement de ce corps et une diminution du maltose. L'expérience n'a jamais été tentée ; en tout cas, les déductions qui précèdent peuvent en légi-

timer l'essai. Peut-être est-il possible qu'on la réalise par fractions limitées, entre deux étapes successives ; à ce mécanisme se reliait la solidification de l'amidon des empois ordinaires que M. MAQUENNE appelle rétrogradation et la gélification diastasique de l'amidon solubilisé, constatée par MM. A. FERNBACH et J. WOLFF (42). La notion de réversibilité introduite dans ces transformations ne rend pas nécessaire l'hypothèse de ces auteurs d'un réactif spécial, d'une diastase nouvelle, adjointe à l'amylase liquéfiant, qu'on ajoute dans leur expérience de coagulation. La diastase du malt, catalyseur des deux transformations opposées, peut être le seul agent actif ; son action serait renversée, grâce à un abaissement de la température, un faible changement du milieu, un choix convenable des concentrations. C'est ainsi que MM. A. FERNBACH et J. WOLFF ont trouvé les conditions de réalisation de ce phénomène, que la théorie précédente permettait de prévoir.

Nous verrons, dans les présentes recherches, plusieurs exemples de ces réversions partielles.

VI. — Démonstration, de M. Horace T. Brown, de l'homogénéité chimique de l'amidon

Il ressort de notre exposé de faits que la preuve définitive de la présence de plusieurs constituants chimiquement distincts de la matière amylacée n'est pas encore acquise. L'expérience suivante, inédite, dont je dois la communication à M. HORACE T. BROWN, à la suite de mes expériences sur le même sujet, contribuerait à appuyer la notion opposée, en éliminant les difficultés d'interprétations relatives à l'emploi de la diastase.

On sait qu'une trace d'extrait de malt, à 50-55° transforme rapidement l'empois d'amidon, ou un amidon dit soluble, en maltose, dans la proportion moyenne de 80 0/0, et en un résidu complémentaire de dextrines, qui subit ensuite une

hydrolysé de plus en plus lente ; la phase rapide serait une saccharification d'amylose, la phase lente serait une saccharification du second constituant, l'amylopectine, selon MM. MAQUENNE et ROUX.

Puisque, dit M. HORACE BROWN, la saccharification à 50-55°, d'un amidon « soluble » présente exactement la même marche que celle d'un empois, le résidu de 20 0/0 de la seconde phase est issu de l'amylopectine qui est demeurée dans cet amidon « soluble », comme composant non altéré, par conséquent, par le traitement de « solubilisation ». Le dit amidon soluble, pas plus qu'un empois ordinaire, ne peut donc être une substance chimiquement homogène.

Pour le voir, M. HORACE BROWN a fractionné une solution de cet amidon par additions ménagées d'alcool, successivement et jusqu'à épuisement.

Chacune des fractions obtenues, débarrassée de son alcool, a été hydrolysée identiquement par l'extrait de malt : on devrait s'attendre, si l'amidon « soluble » est un mélange d'une substance productrice de maltose et d'une autre productrice de dextrine, à ce que les diverses fractions essayées se comportent diversement sous l'influence de la diastase ; autrement dit, dans chaque saccharification, à la fin de la phase rapide, les teneurs en dextrine et en maltose des divers échantillons devraient varier, les fractionnements successifs ayant accumulé d'un côté l'amylopectine.

M. H. BROWN constate précisément qu'il n'en est rien : tous les lots donnent le même résultat, qui est identique à celui de l'amidon total. Par conséquent, ou bien il faut faire une hypothèse, à savoir que les deux composants ont toujours le même coefficient de solubilité dans l'alcool, quel que soit son titre, rendant impossible le fractionnement, ou alors il faut conclure que l'amidon « soluble », et aussi bien l'amidon naturel, constituent une substance chimiquement homogène. M. H. T. BROWN, remarquant que l'hypothèse énoncée est très problématique, opte pour la conclusion de l'homogénéité chimique.

DEUXIÈME PARTIE

LA STRUCTURE COLLOIDALE DE L'AMIDON

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'AMIDON

I. — L'empois d'amidon n'est pas un colloïde

M. MAQUENNE (43) a formulé cette intéressante remarque que l'empois d'amidon naturel n'est pas, contrairement à l'opinion commune, un véritable colloïde : préparé à la façon ordinaire, vers 80 à 85°, c'est une gelée épaisse, transparente, qui, à l'examen microscopique, montre de larges fragments visibles par leurs contours sinueux. Il faut un séjour prolongé, à la température de 120°, pour faire disparaître cette hétérogénéité, ce que l'on constate nettement au microscope par l'aspect absolument uniforme que montre alors le champ de vision.

L'examen ultra-microscopique de cet empois surchauffé m'a montré de nombreuses particules diffractantes subissant le transport électrique vers l'anode : dans ces conditions de préparation, l'empois est donc bien devenu un colloïde électro-négatif. On peut conclure, avec M. MAQUENNE, que la propriété

acquise n'est qu'artificielle, et qu'elle est le résultat d'une hydrolyse partielle de l'amidon sous l'influence de la surchauffe à 120°.

II. — L'empois d'amidon ne renferme aucune substance en solution parfaite

MM. MAQUENNE et E. ROUX ont énoncé que l'empois d'amidon est une solution parfaite d'amylose épaissie par un mucilage, l'amylopectine; les dernières évaluations du composé dissous, variables de 55 à 85 0/0, permettraient, selon les auteurs, une séparation de sa dissolution pure si l'on pouvait filtrer l'empois; mais les débris d'amylopectine obturent tous les filtres et ce fractionnement, disent-ils, est impossible.

En utilisant l'outillage que nous avons décrit, tout nouveau dans les études sur l'amidon, nous allons voir, sans aucune ambiguïté, que cette division n'existe pas.

La simple filtration de l'empois d'amidon, réputée impossible, est, en effet, extrêmement facile par l'usage de la membrane de collodion. Puisque celle-ci, avons-nous dit, est semi-perméable vis-à-vis des colloïdes, le liquide auquel elle livre passage renferme tout ce qui n'est pas le mucilage d'amylopectine; ce sera certainement ainsi une solution riche en amylose: un empois de 2 gr. 5 d'amidon 0,0 devra donner, par exemple, un filtrat contenant de 1 gr. 5 à 2 grammes d'amylose 0/0 de solution parfaite. L'expérience a d'abord été accomplie sur un empois de 2 gr. 5 0/0, maintenu pendant 15 minutes à la température de 80°, après sa prise en masse, puis filtrée à la température du laboratoire, 18 à 20°. Au bout de 12 heures, un lot de 250 cmc. de cet empois a livré 20 cmc. de filtrat ayant comme tous les liquides extraits d'une membrane de collodion, les caractères d'une véritable solution, que nous étudierons ultérieurement.

Quelle est alors la quantité d'amidon contenue dans cette

solution ? Sa rotation polarimétrique en tube de 5 décimètres, est nulle. Son extrait sec, sur 10 cme., est indosable, presque invisible ; cependant, il devrait être de 0 gr. 15 à 0 gr. 20 d'amylose. On peut constater seulement, par comparaison de la teinte bleue, très faible, que prend le filtrat, avec celle d'un témoin connu, qu'il contient bien une trace infime d'amidon, d'environ 0 gr. 002 pour 100 cme. : c'est 1.000 fois moins que ne l'indique la division en amylose et amylopectine.

On pourrait, à la rigueur, objecter que la filtration ne s'est pas faite seulement à travers les pores de la membrane de collodion, mais aussi à travers celles des débris superficiels du grain naturel, présent dans cet empois, préparé à température minima ; l'amylose pourrait être ainsi retenu par un feutrage d'amylopectine, qui serait semi-perméable vis-à-vis du composant soluble. On peut supposer encore que pendant les 12 heures de filtration à 18-20°, la rétrogradation de l'amylose a insolubilisé à peu près totalement ce composant.

Pour vérifier le bien-fondé de cette double objection, j'ai modifié ainsi l'expérience : l'empois à 2 gr. 5 d'amidon 0/0 a été préparé par un séjour de 45 minutes à 120° ; puis la filtration sur membrane de collodion a été accomplie, dans l'autoclave lui-même, à la température de 100° ; après 8 heures de filtration, le filtrat a donné les indications que voici :

Rotation polarimétrique en tube de 5 décimètres : 0°24'.

Extrait sec dans le vide sulfurique pour 10 cme. : impondérable.

Evaluation approximative de l'extrait par le bleu d'iode : 0 gr. 04 0/0.

Ainsi, l'empois surchauffé, ne contenant plus cependant aucun fragment superficiel, amené dans un état colloïdal homogène, filtré sans rétrogradation possible, et qui devrait donner un filtrat à 2 0/0, ne donne qu'une trace d'amidon en solution parfaite. Il est vrai qu'elle est plus grande que dans la préparation à 80° ; mais elle est infime par rapport à celle que nous attendions.

Comme l'a indiqué M. MAQUENNE, la surchauffe de l'amidon à

120° l'a modifié par hydrolyse, et on peut supposer que cette trace d'amidon dissous que nous voyons augmenter lorsque l'action thermique s'accroît, serait nul en dehors d'elle : en effet, en broyant pendant plusieurs heures des grains d'amidon naturel dans l'eau distillée et filtrant sur membrane de collodion le liquide obtenu, on n'obtient aucune trace de matière dissoute.

La seule objection qui puisse subsister, en l'espèce, c'est que la membrane de collodion pourrait être semi-perméable vis-à-vis de l'amylose; mais nous verrons plus loin qu'elle se laisse traverser par des solutions vraies à 2 et 3 d'amidon 0/0, provenant d'amidon purifié, ce qui fait tomber ce dernier argument.

Par conséquent, nous sommes amené à conclure que *l'amidon naturel est totalement insoluble dans l'eau; l'action croissante de la chaleur l'hydrolyse lentement et son faible coefficient de solubilité est dû alors à une trace d'amidon hydrolysé qui ne préexistait pas dans l'amidon naturel.*

III. — Préparation d'un amidon colloïdal

La constitution physique de l'amidon naturel peut être facilement modifiée sous l'influence très modérée d'agents physiques et chimiques : NÆGELI a observé qu'en laissant au contact une dizaine de jours de l'amidon cru, à froid, dans une solution d'acide chlorhydrique à 7,5 0/0, les grains deviennent capables de se dissoudre ensuite, lorsqu'ils ont été débarrassés d'acide, dans de l'eau chaude, sans former d'empois. LINTNER, puis BROWN et MORRIS ont montré que la même modification est plus rapide, si on augmente la dose d'acide. A. FERNBACH et J. WOLFF (44) ont constaté qu'en immergeant seulement cinq à six heures les grains d'amidon naturel dans une solution chlorhydrique plus faible, à 4 0/00, par exemple, après enlèvement complet de cet acide, l'amidon n'a pas encore

perdu la propriété de se prendre en empois dans l'eau chaude ; mais si, débarrassé de son excès d'eau, on le maintient à une température de 80° pendant 48 heures, il prend alors dans l'eau chaude la forme fluide de l'amidon de NAEGELI.

Ce travail de MM. A. FERNBACH et J. WOLFF a été le point de départ des présentes recherches (45).

J'ai été amené, par l'étude de la même substance, à supprimer l'action ultérieure de la chaleur ; après le traitement acide extrêmement modéré de A. FERNBACH et J. WOLFF, les grains d'amidon sont soumis à un lavage à fond à l'eau distillée pure, jusqu'à ce que celle-ci ne change plus de conductibilité électrique par l'immersion de l'amidon traité ; cette matière amylacée, soumise ensuite à une série de lavages à l'eau distillée stérile, dans un ballon stérilisé en verre d'Iéna, acquiert, après deux à trois semaines à la température de 25-30°, la même propriété de former, dans l'eau, vers 65°, un liquide fluide dépourvu de la viscosité de l'empois.

Ces variétés ont été qualifiées amidons solubles ; en réalité, la matière amylacée y est devenue, comme nous allons le voir, colloïdale.

IV. — Propriétés physico-chimiques de l'amidon colloïdal

Caractères physiques. — Si l'on examine au microscope les grains crus qui ont été soumis au traitement précédent, on constate que leur forme naturelle n'a subi aucun changement : on y retrouve bien l'aspect des couches concentriques, et celui de croix noire vue en lumière polarisée convergente.

On trouve aisément que la substance n'a pas changé de poids, à quelques milligrammes près.

Malgré cette identité de forme et la constance apparente de sa masse, la substance ne donne plus, au contact de l'eau chaude, l'empois visqueux dont l'hétérogénéité se révèle à l'observation microscopique ; mais on obtient alors une pseudo-solution

aqueuse faiblement opalescente, rappelant par son aspect celle d'une solution très étendue de soufre colloïdal.

Observations microscopiques. — Le microscope à vision ordinaire ne révèle aucun élément figuré dans le liquide, contrairement à ce qu'on observe pour l'empois d'amidon. Mais, à l'examen ultra-microscopique, le champ constellé révèle nettement l'existence de particules soumises à l'agitation brownienne.

Phénomène de Tyndall. — Ces mêmes particules sont bien décelées par la visibilité d'un faisceau lumineux intense traversant la pseudo-solution. La lumière diffractée est, en partie, polarisée rectilignement.

Transport dans le champ électrique. — L'observation ultra-microscopique par dispositif de COTTON et MOUTON montre que le colloïde est électro-négatif; sa mobilité est de $0,375$. La mesure directe, par la méthode que nous avons décrite pour rechercher les mobilités des ions, conduit à des résultats identiques. On peut remarquer que cette mobilité est plus petite que celles qu'on indique généralement pour les colloïdes minéraux.

Par suite, on pourrait, selon la théorie de HARDY et PERRIN, envisager les granules d'un hydrosol d'amidon comme étant dans un état de charge électrique plus voisin de la neutralité que ne le sont en général les colloïdes minéraux. Cette propriété se rattacherait à la suivante, et à d'autres, qu'on exposera plus loin.

Coagulation. — Comme tous les colloïdes, cet amidon est coagulable par certains électrolytes, dont nous étudierons l'action dans un chapitre ultérieur. Schématiquement, nous pouvons prévoir, par son caractère électro-négatif, que les ions positifs, en particulier l'ion H^+ , sont des coagulants. Quels sont les résultats de l'expérience?

Gélification spontanée. — D'abord, si on abandonne la pseudo-solution à elle-même, immobile, à la température ordinaire, $18-20^\circ$, on constate qu'elle est le siège d'une modification spontanée, progressive : l'opalescence du liquide, très légère

au moment de sa préparation, augmente sans cesse avec le temps ; au bout d'une huitaine de jours, elle présente un trouble laiteux uniforme, occupant la totalité de son volume ; en même temps, sa fluidité a diminué ; elle redevient peu à peu visqueuse comme un empôis : plus tard, au bout de 15 jours, 3 semaines, si la pseudo-solution est à 5 0/0 environ, ce trouble se résout en un gel, masse homogène qui se dépose au fond du vase, se séparant peu à peu d'un liquide surnageant, limpide ; si l'hydrosol initial est à concentration plus élevée, soit 7 à 10 0/0, cette séparation ne s'accomplit pas ; le gel conserve tout le volume primitif du liquide sous une masse unique, et présente véritablement l'aspect d'un caillé de lait par la présure.

Ce phénomène se produit automatiquement, sans aucune influence extérieure : si la coagulation est consécutive à la décharge des granules, ce changement spontané serait, avec la mobilité remarquablement petite des éléments granulaires, l'indice d'un état de charge électrique voisin de la neutralité.

Gélification au contact des électrolytes. — Ce phénomène d'auto-gélification est, qualitativement, indépendant de la réaction présente, car la solution colloïdale se gélifie en milieu alcalin, neutre ou acide ; cependant, il existe un élément variable dans la transformation, c'est sa vitesse, qui augmente avec la dose acide et diminue sans limite quand s'accroît celle de l'alcali, jusqu'à production d'un phénomène inverse de solubilisation.

Du côté des alcalis, la gélification s'accomplit au contact de la soude, la potasse, la lithine, la baryte, la chaux, la strontiane, l'ammoniaque, les amines.

Dans le sens des acides, ceux qui sont doués d'une activité chimique notable sont des accélérateurs de la coagulation, sans distinction spécifique : les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, orthophosphorique, métaphosphorique, arsénique, hydrofluosilicique, agissent au même titre que des acides ayant des fonctions spéciales, comme les acides nitrique, chlorique, agents oxydants, ou les acides sulfureux, phosphoreux, corps réducteurs.

Les acides faibles, carbonique, borique, les acides organiques, d'autres à molécules complexes, tels que les acides silicotungstique, phosphotungstique, si actifs sur les albuminoïdes, même en solution parfaite, semblent ici complètement inertes, en toutes proportions.

Les acides accélérateurs présentent chacun une limite de concentrations croissantes au delà de laquelle la coagulation ne se produit plus; cette dose, généralement élevée, l'est d'autant moins que l'acide est plus dissocié en ions; elle correspond toujours à des solutions très fortement acides.

On peut conclure de ces observations générales que les changements d'états de l'hydrosol d'amidon constituent, non pas une propriété spéciale à certains réactifs, mais une fonction caractéristique des ions H_+ et OH_- : comme l'avait fait prévoir le sens du transport électrique, l'ion H_+ est un accélérateur, l'ion OH_- est un retardateur de la coagulation.

Nous pénétrons plus profondément, dans un chapitre ultérieur, ce sujet de l'action des électrolytes, en y comprenant en outre les solutions salines. Nous pouvons remarquer, d'ores et déjà, que, contrairement à ce qu'on observe pour les colloïdes minéraux, il est impossible, dans le cas actuel, de trouver un électrolyte, qui, même à dose massive, donne une coagulation quasi-instantanée et définitive de cet hydrosol. Le changement d'état a toujours, pour l'amidon, une vitesse mesurable, quoique sa variation soit extrêmement sensible à celle des doses de l'électrolyte, comme on le verra plus loin.

V. — Action de la chaleur

Alors que les colloïdes minéraux ne présentent aucune sensibilité apparente à l'action de la chaleur, l'état de l'amidon reste sous une dépendance étroite de sa température.

Si nous prenons, par exemple, une pseudo-solution chimiquement neutre, amenée, sous l'action du temps, à la forme

de gel opaque, visqueux, que nous avons décrite, et si nous la soumettons à l'action de la chaleur, en l'amenant progressivement à une température voisine de 65° , on voit le gel disparaître graduellement, et, après quelques minutes, le liquide reprend le même aspect d'opalescence légère, de fluidité, qu'il offrait en l'état initial. Si on l'abandonne à nouveau à lui-même à la température ordinaire, il reprend sa marche vers une seconde gélification identique à la première, et ces alternatives paraissent indéfiniment renouvelables.

Si on voulait immobiliser le colloïde dans son apparence primitive de fluidité maxima, il faudrait le maintenir à cette température de 65° qui a été celle de sa formation; toutes les fois qu'on fait séjourner le liquide à une température inférieure à celle-ci, mais plus élevée que celle ordinaire, le colloïde atteint un état d'équilibre apparent caractérisé par une opacité, une viscosité intermédiaires; le passage à l'état solide n'est que partiel.

Lorsque le colloïde est maintenu à des températures voisines de 0° , cet effet progressif de gélification que nous venons d'observer dans son développement lent, à la température ordinaire, devient alors beaucoup plus rapide: 3 à 4 jours suffisent pour la formation du gel, alors que 2 ou 3 semaines, avons-nous dit, étaient nécessaires pour son apparition à 18° - 20° .

Le rôle accélérateur du froid peut même se superposer à celui d'un acide: une pseudo-solution neuve à 5 0/0 d'amidon, décinormale en acide sulfurique, présente en 12 heures de séjour à la glacière un gel d'une opacité porcelanique.

VI — Réversibilité de la gélification

Enfin, tous ces gels, quelle que soit la température de leur formation, et quel que soit le milieu chimique artificiel dans lequel ils ont été créés, disparaissent par une chauffe et par une

neutralisation chimique, en retournant vers les mêmes états quand les conditions précédentes de réactions et de température sont de nouveau rétablies.

En résumé, le caractère général, dominant, de ce colloïde organique, est une réversibilité pratiquement indéfinie de ses changements successifs sous la double influence de la température et du milieu chimique. C'est là une manière d'être bien distincte de celle que nous avons coutume d'observer pour les colloïdes minéraux. Au reste, cette réversibilité, comme nous l'avons déjà remarqué, peut n'être que limitée, et non indéfinie, quoique cette apparence restrictive ait été invisible dans nos essais, sur la même masse de substance, maniée fréquemment pendant plusieurs années.

Il était intéressant d'examiner ce phénomène à la lumière des théories de l'état colloïdal.

Si la stabilisation d'un colloïde est due, soit à un accroissement de charges électriques à la surface du granule, soit à une diminution de la tension superficielle à son contact, suivant la théorie de J. PERRIN, la disparition du gel d'amidon par la chaleur prouverait que ces deux variations, ou l'une d'elles seulement, ont été provoquées par l'élévation de température.

On sait d'abord que dans de telles conditions, une cause de dislocation va en s'accroissant : c'est l'agitation brownienne, qui augmente avec la température et qui s'oppose d'autant mieux à l'aggrégation des particules, attirées par une faible tension positive.

Si la chauffe a notablement diminué la tension superficielle au contact, provoquant par ce fait, en quelques minutes, le retour à l'état fluide initial, on pourrait se demander pourquoi le rétablissement rapide de la température ordinaire, et par suite de la tension superficielle, qui correspondait à l'existence d'un coagulum stable, n'est pas accompagnée, aussi rapidement, de la nouvelle formation du gel, alors qu'en réalité, celui-ci demande encore des semaines à se reproduire.

Du côté de l'accroissement d'électrisation, comment peut-on concevoir, dans le colloïde exempt de toute trace d'électrolyte

additionnel, et dont nous allons vérifier le degré très élevé de pureté minérale, un changement dans les charges électriques du granule? Si cet accroissement existe, c'est que la concentration en ions, dans le liquide intergranulaire, a augmenté : or, celui-ci ne peut renfermer que les ions H_+ et OH_- de l'eau, et ceux du résidu minéral, qui dans 100 cmc. d'une pseudo-solution à 5 grammes de matière amylacée, ne renferme que 6 milligrammes de cendres, représentée surtout par des phosphates. Comme l'ionisation augmente très rapidement avec la température, on expliquerait ainsi un accroissement possible de la charge granulaire et des mouvements browniens, déterminant le retour à la forme colloïdale.

Cependant, ces différentes causes sont présentes quand on chauffe un hydrosol minéral : il doit bien arriver, en effet, que la tension superficielle au contact y varie aussi bien que dans le cas d'un colloïde organique, sous l'influence de la température ; de même, dans ces pseudo-solutions minérales, où les éléments électrolytiques associés se trouvent toujours à des doses beaucoup plus élevées que dans l'amidon, l'élévation de charges des granules devrait y déterminer les mêmes changements physiques :

En fait, aucune variation, sous l'action de la chaleur, ne peut y être observée.

Ce phénomène de gélification réversible ne paraît pas d'ailleurs explicable au moyen d'une théorie chimique comme celle de J. DuCLaux. En effet, si la coagulation est consécutive à une réaction de substitution entre le revêtement minéral du granule et l'élément salin du milieu intergranulaire, sa réversibilité nécessite celle de la réaction superficielle. Mais quelle peut être la nature d'une réaction saline qui soit réversible vis-à-vis de la température ?

Il semble donc qu'il existe d'autres causes de ce phénomène de gélification réversible, particulier à certains colloïdes organiques.

VII. — Caractères chimiques de l'amidon colloïdal

Les propriétés que nous venons de décrire font de l'amidon colloïdal une substance physiquement distincte de l'amidon en empois : sans doute, ces changements si manifestes de la gélification spontanée réversible, rappellent le phénomène de rétrogradation de l'empois, dont la vision, moins distincte, a généralement échappé aux nombreux observateurs qui ont précédé M. MAQUENNE dans cette voie.

Cette divergence d'aspect physique se superpose-t-elle à l'apparition de caractères chimiques distinctifs ?

D'abord, l'amidon naturel, en grains ou en empois, n'exerce aucune action réductrice sur la liqueur de FEHLING. Il est facile de voir que les amidons de NAEGELI, BROWN, LINTNER, présentent toujours un léger pouvoir réducteur : évidemment, l'action prolongée de l'acide chlorhydrique, puis de la chaleur, en milieu aqueux, débarrassé d'acide libre, a provoqué cette formation en minime quantité. MM. A. FERNBACH et J. WOLFF ont constaté que l'amidon préparé par leur méthode (46), à température peu élevée, n'offre aucun pouvoir réducteur. *A fortiori*, toutes les préparations d'amidon utilisées dans ce travail, effectuées sous l'action prolongée du temps, à la température de 30°, ne renferment-elles aucune quantité mesurable de sucre réducteur.

D'autre part, l'amidon naturel, en empois, bleuit au contact de l'iode ; à concentration égale, l'amidon colloïdal donne identiquement un bleu plus pur et plus intense que l'amidon en empois.

Un autre caractère que présente l'amidon en empois, c'est de subir, en milieu acide, à 5 ou 10 0 0 d'un acide énergétique, comme l'acide chlorhydrique ou sulfurique, la saccharification en glucose, dosable par le pouvoir réducteur exercé alors sur la liqueur cuivrique, et par la rotation polarimétrique de la solution. L'amidon colloïdal, dans les mêmes conditions que

L'empois, subit la même transformation dans un temps beaucoup plus court.

Enfin, il en est de même de la transformation progressive de l'empois en maltose, sous l'influence de la diastase du malt, suivant une vitesse qui décroît sans cesse, sans que la réaction soit terminée comme on le croyait antérieurement à la remarque de M. MAQUENNE, après une phase rapide. Aussi bien, l'amidon colloïdal subit la transformation identique avec la même courbe des vitesses mais aussi avec une rapidité beaucoup plus grande.

Ce sont là toutes les propriétés chimiques essentielles, typiques, de l'amidon, qui servent à le caractériser dans les milieux où il existe : on voit que l'amidon colloïdal les présente identiquement, parfois au même titre, parfois d'une façon en quelque sorte exaltée.

Par conséquent, dans l'état actuel de la science, il est impossible de trouver une différenciation chimique quelconque entre la substance colloïdale, objet de ces études, et l'amidon vrai. Nous allons même être conduit à envisager ce colloïde comme un amidon purifié chimiquement, et plus semblable à la matière amylicée organisée, vivante, que ne l'est l'amidon en grain naturel, déshydraté, minéralisé, élément de réserve éliminé de la circulation vitale par sa forme solide.

VIII. — L'amidon naturel peut être considéré comme un colloïde coagulé

L'amidon de fécule, d'une très grande pureté, utilisé dans ces recherches, contenait, par kilogramme, un poids de 3 gr. 310 de matière minérale, dont l'élément prépondérant est l'acide phosphorique, en quantité équivalant à 1 gr. 390 d'anhydride. Le traitement acide qui a été décrit abaisse ce taux total de cendres à 1 gr. 950 et celui d'anhydride phosphorique à 0 gr. 955; aucune trace d'acide chlorhydrique résiduel n'est d'ailleurs décelable.

En renouvelant cette même méthode, on a pu abaisser le résidu minéral de l'amidon jusqu'à 1 gr. 24 0/00. Comparativement, si l'on détermine le taux d'impureté de chlorure ferrique que contient un hydroxyde ferrique colloïdal, purifié à un très haut degré, Fe_2Cl_6 , $140\text{Fe}_2\text{O}_3$, dans une préparation de J. DUCLAUX, on trouve qu'il représente 14,3 0/00 de la substance totale : cette impureté du colloïde minéral est à peu près douze fois plus grande que celle du colloïde organique.

Outre cette comparaison, montrant la grande pureté du colloïde organique, on peut encore déduire des analyses qui précèdent que l'amidon naturel acquiert la forme colloïdale en perdant une fraction importante de son résidu salin ; toutefois, cette déminéralisation partielle a très peu touché le taux d'acide phosphorique, si on le compare à celui des autres éléments.

C'est ce que montre bien le renouvellement répété du traitement chlorhydrique, avec alternances de lavage à fond à l'eau distillée. Les taux précédents continuent à baisser peu à peu, et après cinq opérations de ce genre, la proportion d'anhydride phosphorique contenu dans le résidu minéral est passée de 42 0/0 à 63,2 0/0 : le traitement de déminéralisation élimine donc les divers éléments salins à des titres variables ; si bien que le résidu final est presque uniquement de l'acide phosphorique, sous forme de phosphate acide, caractérisé à la fois par dosage pondéral direct et par une double acidité des pseudosolutions, relativement aux indicateurs colorés usuels.

Cette séparation systématiquement incomplète de l'impureté minérale de l'amidon est absolument analogue à ce qu'on observe couramment dans la purification des colloïdes de synthèse : on sait qu'après avoir formé un précipité, un coagulum de ferrocyanure de cuivre, par exemple, on le ramène, par une extraction continue de son impureté saline, à la forme colloïdale : le passage que nous réalisons de l'amidon naturel à ce même état, consécutivement à un changement identique, est donc conforme à nos connaissances.

De plus, nous avons indiqué que la matière amylacée, déminéralisée partiellement, maintenue aseptiquement dans son

humidité de préparation, prenait lentement, progressivement, à la température ordinaire, au contact de l'eau, la structure colloïdale.

Cette transformation est à rapprocher de la coagulation réversible d'un hydrosol minéral, obtenue par concentration, lorsqu'on élimine seul son liquide intergranulaire jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle le gel formé ne reprend plus, par addition d'eau, l'état granulaire homogène.

L'amidon naturel, produit d'une coagulation irréversible, à la fois par concentration et par action des électrolytes de son milieu cellulaire, reprendrait ainsi, par les diverses modifications que lui imprime le traitement décrit précédemment, une forme analogue au suc laiteux, colloïdal, de substance amylicée, que l'on extrait des grains de céréales, dans leur période de maturation.

CHAPITRE II

LES TRANSFORMATIONS DE L'AMIDON COLLOIDAL A L'ÉTAT PUR

I. — Préparation d'une solution parfaite d'amidon

Nous venons de caractériser deux formes physiquement distinctes de l'amidon, représentant une même substance, définie par des propriétés chimiques constantes.

L'empois d'amidon naturel ne devient colloïdal qu'après avoir subi une chauffe à 120° : il se comporte ainsi comme un colloïde coagulé, un précipité d'hydrate ferrique par exemple, qui serait désagrégré par l'action de l'eau surchauffée, et une telle formation artificielle ne peut rappeler que de loin celle de l'hydrosol initial : en fait, l'inertie de l'empois vis-à-vis de toutes les causes de changements des colloïdes, l'a fait dénommer hydrosol stable.

Il n'en est pas de même de l'amidon partiellement déminéralisé dont nous allons poursuivre l'étude ; nous allons démontrer que son état varie sous les plus faibles influences, rappelant par cette extrême mobilité l'évolution incessante des milieux cellulaires.

Nous avons vu que l'empois d'amidon naturel ne renferme pratiquement aucune substance en solution parfaite, susceptible de filtrer à travers une membrane de collodion.

Il n'en est pas de même des hydrosols d'amidon déminéralisé ; en effet, le liquide qu'on peut extraire d'une fausse solution à 5 0/0, par passage à travers la membrane, renferme un

taux de 2 gr. 74 0/0 d'amidon, fraction notable représentant les 55/100 de la substance totale contenue dans le colloïde.

Si nous attribuons à la membrane de collodion la propriété que lui a assignée J. DUCLAUX (47), d'être semi-perméable vis-à-vis des colloïdes, cette dissolution d'amidon extraite par la filtration ne peut être un hydrosol ; mais si, expérimentalement, elle doit en accuser les caractères, il faut refuser à la membrane cette fonction séparatrice des colloïdes et des cristalloïdes.

II. — Caractères physiques de la solution parfaite d'amidon

En premier examen, le liquide filtré, ayant la limpidité d'une eau distillée parfaitement pure, présente nettement l'aspect d'une solution vraie de sucre ; nous allons le soumettre à l'observation des différentes méthodes qui permettent de déceler l'état colloïdal.

Diffusion de la lumière, observation de Tyndall. — D'abord, pour le soumettre à l'épreuve de TYNDALL, si on l'éclaire par un faisceau convergent provenant d'une lampe à arc, on observe une visibilité extrêmement faible de ce faisceau, analogue à ce que peut montrer une solution de sucre : le milieu peut être considéré comme optiquement vide, au même degré que la plupart des solutions homogènes pour lesquelles W. SPRING (48) a déterminé les conditions à réaliser, particulièrement délicates, en vue de les débarrasser de toutes particules en suspension.

Observation ultra-microscopique. — L'observation ultra-microscopique réalisée, ainsi que la précédente, avec M. MOUTON, ne révèle aucune particule diffractante, alors que le colloïde total nous est apparu avec un champ constellé, caractéristique de l'état granulaire. Ici le champ de vision reste uniformément sombre, comme dans le cas des solutions homogènes.

Action des électrolytes. — La manière de se comporter vis-à-vis des réactifs précise davantage la nature du filtrat d'ami-

don : une addition d'acide ou de sel coagulant, à dose quelconque, n'y produit jamais aucune coagulation.

Transport dans un champ électrique. — J'ai soumis cette solution filtrée à l'essai de transport dans un champ électrique. Puisque l'ultra-microscope n'y décèle aucune particule diffractante, il est impossible d'observer le transport par la méthode de CORRON et MOUTON ; j'ai réalisé cette vérification par la méthode directe, citée (1) dans la première partie de cet exposé. Voici les résultats qui ont été obtenus :

Une solution filtrée à 3 gr. 217 d'amidon 0/0, introduite dans le tube électrolytique, dont le diamètre intérieur est de 7 millimètres, est soumise à l'action d'un champ électrique de 110 volts, sur une longueur approximative de 30 centimètres, comprise entre l'anode et la cathode de platine : le courant y fait passer, pendant 20 heures, une quantité d'électricité de 2 coulombs 32.

On recueille alors à l'anode, puis à la cathode, 6 cmc. de liquide du tube réservoir, et on mesure, dans les mêmes conditions que pour le liquide initial, l'extrait dans le vide et la rotation polarimétrique des solutions. On obtient les résultats suivants :

	Initial	Final côté (anode)	Final (côté cathode)
Extrait 0/0 dans le vide sec . . .	3 gr. 217	3 gr. 235	3 gr. 220
Rotation polarimétrique	12°2'	12°8'	12°8'

Après le passage du courant, la limpidité primitive du liquide total est restée ce qu'elle était à l'origine ; aucun dépôt n'est visible sur les électrodes, aucune altération du liquide ne peut être manifestée dans toute sa masse.

De plus, les différences d'extraits pondéraux, observées dans les trois cas relatés, sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience ; cependant, si l'on voulait attribuer à la différence de 0 gr. 015 un transport anodique dans les conditions signalées, on trouverait que la mobilité des éléments d'ami-

(1) Voir plus haut, page 9.

don est de $0 \mu 066$ par volt-centimètre-seconde. Or, on s'accorde à attribuer à cette quantité la valeur commune moyenne de 3 à 4μ : nous avons obtenu précédemment pour les granules de l'hydrosol la valeur totale de $0 \mu 4$. Le nombre obtenu dans le cas actuel, étant donnée son extrême petitesse, n'a aucune signification expérimentale et on peut admettre que la solution filtrée d'amidon ne présente pas le phénomène d'électrophorèse.

En résumé, le filtrat d'amidon, isolé de son hydrosol d'origine par la filtration à travers une membrane de collodion, ne présente aucun caractère des solutions colloïdales. Je le désignerai sous le nom de *solution parfaite*, pour le différencier de tous les liquides, dits amidons solubles ou solubilisés, et qui ne sont, en réalité, que des hydrosols de cette substance.

III. — Caractères chimiques de la solution parfaite d'amidon

L'extrême dissémination de la matière amylacée dans cette solution se révèle par l'examen de ses propriétés chimiques usuelles :

Ainsi, une addition progressive de liqueur d'iode y produit un bleu pur dont l'intensité va toujours en croissant, sans qu'on n'observe jamais une précipitation de ce bleu : on obtient une solution vraie et stable de bleu d'iode dont l'homogénéité est inaltérable avec le temps, au lieu des précipitations que fournissent, dans les mêmes conditions, les empois d'amidon naturel. L'examen du phénomène de TYNDALL, et l'observation ultra-microscopique, n'y révèlent aucunement un état colloïdal.

On peut encore constater, d'une façon plus suggestive, la vitesse considérable avec laquelle s'accomplit, dans les conditions usuelles, sur cet amidon divisé moléculairement, la réaction d'hydrolyse, avec une acidité de 10 0/0 d'acide chlorhy-

drique, au bain d'eau bouillante : tandis qu'à concentration égale, s'il s'agit d'amidon naturel, un séjour de six heures laisse la transformation inachevée, il suffit, pour la solution vraie d'amidon, d'une durée de cinq minutes pour réaliser la saccharification complète, en passant rapidement par la phase des dextrines, jusqu'au rendement théorique en glucose.

IV. — Caractères particuliers de la solution parfaite d'amidon

Il faut cependant attribuer à cette dissolution une structure spéciale : ainsi, quand on cherche à déterminer l'abaissement cryoscopique se rapportant au taux de 2 à 3 0/0 d'amidon qu'elle contient, on trouve qu'il est nul ; par suite, la pression osmotique exercée par cette matière amylacée est aussi nulle. Il en résulte, si l'on tient compte du degré de sensibilité de la méthode, que le poids moléculaire de la substance, pour un abaissement minimum inappréciable de 1/100 de degré, est au moins égal à 15.000, équivalant à peu près à la formule $(C_6H_{10}O_5)_{100}$.

Nous serions donc en présence d'une solution bien particulière, dont les molécules peuvent être libres au même titre que celles d'une solution de saccharose, mais qui sont de masse énorme, relativement à ces dernières.

En tout cas, l'abaissement nul du point de congélation de la solution est un critérium de pureté de la substance dissoute : si la matière amylacée, déminéralisée, contenait une quantité minime de sucre, comme du glucose, on observerait très facilement un abaissement de quelques centièmes de degré.

L'expérience cryoscopique indique quelque chose de plus ; si l'on examine par transparence, puis par la méthode de TYNDALL, l'aspect de la solution soumise à l'essai de congélation, on constate qu'elle a subi une modification profonde : le liquide a acquis une légère opalescence, il est devenu colloïdal. L'abaissement de température, le changement de concentration par suite de

la congélation d'une faible quantité d'eau pure, ont modifié la structure de cette solution, dont l'amidon nous apparaît dans un état moléculaire extrêmement fragile. Par suite, il n'est pas évident que la réponse fournie par la méthode cryoscopique, concernant le poids moléculaire de la matière initiale dissoute, soit exacte : la dite méthode témoigne seulement de l'état final, non de celui qui existait primitivement et qui s'est peu à peu altéré.

Ce changement d'état de la solution parfaite peut se poursuivre lentement, à la température ordinaire ; quand on conserve aseptiquement une de ces solutions fraîchement préparées, on voit sa limpidité disparaître progressivement ; après deux à trois jours de préparation, elle présente un trouble léger, uniforme, qui se résout dans les jours suivants, en une poussière microscopique se déposant lentement avec le temps ; on reconnaît qu'elle est constituée par des granulations sphériques ou ovoïdes très réfringentes, de 2 à 3 μ de diamètre moyen, rappelant assez bien certaines formations naturelles du grain d'amidon : MM. A. FERNBACH et J. WOLFF (49), puis M. MAQUENNE (31) avaient déjà observé une production analogue dans la coagulation de l'amidon.

Cette solidification partielle n'a nullement l'allure de la gélification observée sur l'hydrosol total : d'abord, la viscosité du liquide ne change pas ; ensuite, il n'y a qu'une proportion très faible, 4 à 6 0/0, de l'amidon primitivement en dissolution qui se solidifie dans cette modification limitée ; il ne s'agit donc pas de la gélification avec prise en masse du colloïde entier, dans laquelle une fraction notable de 50 à 75 0/0 de l'amidon total reprend la forme solide. L'acidité n'a d'ailleurs sur cette altération aucune influence accélératrice ; elle l'empêche même, à forte dose.

On peut aussi réaliser cette transformation granulaire plus rapidement, et aussi dans une proportion plus grande ; il suffit de soumettre une solution parfaite aux influences dont nous avons constaté l'effet dans l'essai cryoscopique : une congélation abondante d'eau pure dans la masse de cette dissolution

laisse, après la fusion, un trouble abondant d'amidon solidifié ; le même résultat est atteint quand on évapore, dans le vide sec, la solution neuve et qu'on reprend ensuite par l'eau ; dans les deux cas, on peut observer la même formation de grains microscopiques, d'autant plus abondante qu'on a poussé plus loin l'altération du liquide primitif.

D'autre part, on peut tout aussi bien obtenir une solution parfaite qui soit immuable dans sa structure physique :

Il suffit d'abandonner aseptiquement à lui-même un filtrat pendant quelques semaines, à la température ordinaire ; une fraction de quelques centièmes de l'amidon total qu'il contient devient amidon granulaire ; on sépare celui-ci par la membrane de collodion et le nouveau liquide filtré est une solution parfaite inaltérable, à 25 ou 30 grammes d'amidon par litre, qu'on peut conserver invariablement en vase clos à l'abri de toute évaporation.

On obtient un résultat identique en laissant s'accomplir avec le temps, à froid, la gélification spontanée d'un échantillon de l'hydrosol total ; on soumet le gel entier à une filtration sur membrane, et on extrait ainsi une solution parfaite invariable à 10 grammes d'amidon en moyenne, par litre de liquide.

V. — Variation du pouvoir rotatoire de l'amidon dans une même solution parfaite

Les expériences qui précèdent montrent la mobilité des groupements moléculaires de la solution d'amidon et leur aptitude à se condenser mutuellement jusqu'à la formation d'unités solides, visibles à l'ultra-microscope, puis au microscope, formation d'ailleurs limitée par un état d'équilibre stationnaire.

L'expérience suivante précise cette propriété :

Une dissolution neuve d'amidon, à 2 gr. 346 0/0, dont le

pouvoir rotatoire, d'une stabilité résistant à une ébullition prolongée, même sous pression, à 110° , est de $186^{\circ}6'$, est additionnée d'un quart de son volume d'eau distillée; on la soumet alors à l'ébullition rapide à volume constant, dans un ballon en verre d'Iéna, surmonté d'un réfrigérant ascendant, pendant 15 à 20 minutes; puis on laisse refroidir. On observe alors à l'épreuve de TYNDALL que sa structure s'est éloignée de la forme « optiquement vide » qu'elle affectait sensiblement à l'origine. On mesure à nouveau son pouvoir rotatoire, on le trouve égal à $193^{\circ}36'$, considérablement accru par rapport à sa valeur initiale.

Aucune variation chimique visible, comme une saccharification mesurée par réduction de la liqueur cuivrique, n'est apparue; d'ailleurs, elle n'aurait pu que diminuer le pouvoir rotatoire: c'est au contraire un relèvement notable qu'on observe.

Les faits qui précèdent peuvent expliquer ce résultat: l'ébullition rapide a continuellement provoqué une réduction du volume total, compensée alternativement par les chutes d'eau de condensation; on a vu que c'étaient des causes suffisantes de rupture de l'équilibre primitif.

Nous voyons de plus que le retour vers l'état colloïdal, c'est-à-dire la condensation des groupements moléculaires d'amidon, est accompagné d'un accroissement du pouvoir rotatoire; la solution a perdu en même temps son homogénéité parfaite; on comprend ainsi pourquoi les valeurs qui ont été constamment indiquées pour le pouvoir rotatoire de l'amidon, mesurées toujours sur les fausses solutions, sont des nombres trop élevés, n'ayant aucun sens absolu pour définir une constante physique.

Il résulte de tous ces faits que la solution vraie d'amidon, dépourvue des caractères auxquels nous reconnaissons actuellement un colloïde, contient une substance éminemment instable dans sa forme dissoute; ce n'est pas ce que nous voyons pour une solution d'un sucre pur ou d'un sel comme du chlorure de sodium qui semble fixée instantanément et pour toujours dans un état immuable.

Cependant, en y regardant de plus près, W. SPRING (30) a trouvé que des solutions salines, même de sels alcalins, bien isolées, présentaient une conductibilité croissante avec le temps, en même temps qu'elles apparaissaient de plus en plus optiquement vides à l'épreuve de TYNDALL : pour expliquer ces faits, il dit que la dissolution d'un sel n'est pas terminée, en réalité, après la liquéfaction apparente, mais se poursuit pendant longtemps jusqu'à une désagrégation complète, non immédiate, des groupements moléculaires dissous.

Ici encore, l'état d'équilibre demande un temps, même fort long, pour se produire. Il semble donc qu'il n'y ait pas de distinction absolue entre l'état de vraie solution et l'état colloïdal ; tous les stades intermédiaires existeraient entre le colloïde, constitué par des granules ultra-microscopiques et la solution saline très diluée, formée de molécules totalement dissociées en ions. La solution d'amidon extraite d'un milieu colloïdal préparé à 65°, en est un exemple : elle ne peut subsister dans des conditions différentes de celles de sa formation : amenée à la température ordinaire, elle change jusqu'à établissement d'un équilibre.

VI. — La solution parfaite contient l'amidon à divers degrés de condensation moléculaire

J'ai effectué des filtrations simultanées d'une même pseudo-solution à 5 0/0, sur diverses membranes, préparées chacune avec un collodion de texture différente, comme on sait les obtenir, en faisant varier leur proportion d'alcool ; en augmentant celle-ci, on obtient des lames filtrantes de moins en moins contractiles, dont les pores ont des dimensions croissantes. En effet, on peut teinter ces pores, c'est-à-dire la membrane, en plongeant le sac de collodion, rempli d'une solution de ferrocyanure de potassium, dans une autre solution de chlorure ferrique : après lavages répétés, le sac paraît uniformé-

ment bleuâtre, et si on soumet divers fragments de sa surface à l'examen microscopique, même au plus fort grossissement, on ne peut révéler aucune forme apparente ; ces pores restent donc toujours de dimensions microscopiquement invisibles et c'est là un résultat très différent des autres parois filtrantes, comme les bougies de porcelaine.

On peut cependant caractériser les différentes dimensions de ces canaux de filtration pour les collodions de diverses textures, par le fractionnement du même amidon colloïdal ; j'ai évalué, pour chaque filtrat obtenu, l'extrait d'amidon et le pouvoir rotatoire correspondant :

Extrait 0/0 . . .	1 gr. 548	1 gr. 548	1 gr. 850	2 gr. 275	2 gr. 365
Pouvoir rotatoire .	183°15	184°	189°	191°28	191°50

La substance des solutions filtrées à travers les collodions différents n'est constante ni en poids, ni en qualité : le même hydrosol laisse passer des filtrats dont l'extrait augmente en même temps que le pouvoir rotatoire de la matière dissoute ; par conséquent, la porosité n'augmente pas seulement au point de vue quantitatif ; le fait qu'elle croît en même temps que ce pouvoir rotatoire prouve que ce sont les pores qui grandissent et qui laissent passer les agrégats moléculaires qu'un autre filtre plus serré peut retenir ; en même temps, ce sont les agrégats les plus condensés qui ont le plus grand pouvoir rotatoire, ce qui confirme une observation précédente. Ainsi, nous mettons en évidence une dimension de porosité de la paroi que le microscope ne peut déceler ; il en résulte que la membrane de collodion constitue un véritable *analyseur moléculaire*. Du côté de l'amidon, nous caractérisons nettement une hétérogénéité physique de ses molécules dissoutes, ainsi que l'avait prévu E. DUCLAUX pour cette substance, dans la totalité de ses agrégats moléculaires.

CHAPITRE III

ACTION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU SUR L'AMIDON COLLOIDAL

I. — Intervention de l'eau dans les changements d'états du colloïde

Une notion établie dans l'étude des colloïdes minéraux est celle de leur insolubilité absolue. Si on l'applique à l'hydrosol d'amidon, il faut considérer la matière immobilisée par la membrane de collodion, comme représentant les granules colloïdaux insolubles; le fractionnement opéré par la filtration doit indiquer deux taux constants définitifs, celui du filtrat et celui des granules insolubles. Cette déduction n'est pas confirmée par les faits qui vont suivre. D'abord, nous préparons ensemble dans des conditions identiques, des hydrosols de titres variables d'un amidon colloïdal donné et nous les soumettons simultanément à la filtration sur membranes d'un même collodion. Nous déterminons les taux d'amidon de chaque filtrat et les proportions solubilisées pour 100.

Titre total 0/0	7 gr. 253	5 gr. 781	4 gr. 545	2 gr. 850	1 gr. 420
Titre du filtrat 0/0 . . .	5 gr. 460	4 gr. 548	3 gr. 822	2 gr. 482	1 gr. 020
Proportions solubilisées					
0/0	71,4	78,6	84,1	87,0	91,0

Or, si la substance du colloïde est insoluble, strictement distincte de celle qui passe en solution, la proportion solubilisée doit être constante; nous voyons, au contraire, que lors-

que la dilution augmente, cette proportion croit de 71,1 à 91 : c'est là le caractère d'une réaction chimique dans laquelle l'eau serait un composant : suivant la loi d'action des masses un accroissement de l'eau doit entraîner celui du taux d'amidon en dissolution et c'est bien ce que nous observons, d'accord avec les théories émises par EMILE DUCLAUX. Nous verrons, par les expériences qui vont suivre, se préciser cette manière de voir.

II. — L'état solide et l'état dissous de l'amidon sont deux formes réversibles

Nous avons vu la substance de l'amidon colloïdal prendre graduellement l'état dissous. Nous avons déjà constaté la transformation inverse, le retour de l'amidon en solution parfaite à la forme colloïdale. Une simple élimination d'eau, par concentration, détermine cette condensation des éléments dissous : ainsi, si l'on concentre une solution parfaite à 30/0 jusqu'à 80/0 environ, on obtient un hydrosol homogène par une chauffe finale à 65° ; abandonnant alors cette pseudo-solution à elle-même, on la voit se reconstituer en un gel massif, absolument comme le colloïde total d'origine, et soumis comme lui, aux mêmes actions de température et de milieu chimique. Par conséquent, le même amidon peut prendre indistinctement et alternativement tous les états que nous avons décrits, sans qu'il soit possible d'attribuer à l'un deux un caractère de forme définitif correspondant à une espèce chimique particulière. Ces changements étant produits par une variation de la quantité d'eau présente, à partir d'un état d'équilibre, sont donc attribuables à une *réaction d'hydrolyse réversible*. Cette réversibilité, déduite théoriquement par EMILE DUCLAUX, serait expérimentalement démontrée par les faits qui précèdent.

III. — L'homogénéité chimique de l'amidon

La réversibilité des états physiques apparents de la même substance, avec l'uniformité de ses caractères chimiques correspondants, sont deux propriétés générales qui semblent représenter l'amidon comme une matière chimiquement homogène. Pour en avoir une preuve directe, on peut fractionner jusqu'à l'extrême limite possible, au moyen d'une filtration sur membranes de collodion (31), un lot important d'amidon colloïdal et chercher si cette opération conduit à un résidu définitivement insoluble.

En exécutant l'expérience, j'ai constaté qu'il n'y avait aucun arrêt dans cette division. L'opération a porté sur un poids total de 250 grammes, sous forme d'un hydrosol à 5 0 0, réparti sur des filtres d'un collodion unique. La durée limitée du fonctionnement de chacun d'eux, par suite de la gélification spontanée, oblige à les démonter fréquemment, à fluidifier par la chaleur et diluer les restes à leur titre initial, pour les remettre en filtration.

J'ai pu ainsi réduire le lot initial de 250 grammes à un reste de 5 grammes, sans jamais cesser d'obtenir, même sur ce dernier, un filtrat contenant de l'amidon dissous dans un état moléculaire constant, défini par un pouvoir rotatoire spécifique invariable de $184^{\circ}2$, nombre dépendant du collodion employé. Cependant, au fur et à mesure que se poursuit cette solubilisation, la proportion de matière dissoute, pour un titre constant de l'hydrosol, va en diminuant : elle était ainsi, au début, de 368/1000 ; elle est devenue, pour le résidu final de 5 grammes, de 165/1000. Ce résultat permet-il de prévoir un terme extrême, une fraction insoluble, qui serait, en tout cas, très minime ?

Il est facile de voir que cette distinction n'existe point. En effet, nous avons déjà vu que l'amidon colloïdal possédait une acidité phosphorique extrêmement faible, provenant de l'infime résidu minéral de phosphates acides, que le traitement légè-

rement chlorhydrique du début n'a pu éliminer. Or, on constate, à l'analyse, que cette acidité s'accumule dans les filtrats, de telle sorte que le résidu de 5 grammes d'amidon non filtré est devenu chimiquement neutre. Cependant, comme le démontre un essai final, il renferme des phosphates, et si l'on soumet son précipité alcoolique à un traitement de déminéralisation acide, analogue au premier, on fait réapparaître, tout à la fois, l'acidité phosphorique et un taux de solubilisation voisin du premier, de 368/1000. On peut en déduire que ce résidu provient particulièrement de la substance centrale des grains d'amidon naturel, dont les phosphates basiques n'ont pu être modifiés par l'acide chlorhydrique étendu du premier traitement, à cause de sa pénétration insuffisante ; cette matière a conservé en partie les propriétés de l'amidon naturel, et l'enlèvement de ses bases suffit à lui communiquer les propriétés générales que nous avons rapportées à l'état colloïdal.

Ainsi, l'ensemble de la matière amylacée d'un hydrosol se trouve amené progressivement à un seul état dissous, dont nous avons étudié les propriétés. *L'amidon est donc une substance chimique unique susceptible d'une transformation totale et réversible vers un état de solution parfaite.*

Certes, nous avons bien constaté, par les diverses porosités des filtres, que cette dissolution contenait plusieurs agrégats moléculaires de dimensions différentes et de pouvoirs rotatoires distincts ; quel que soit cependant leur mélange, nous leur trouvons toujours les mêmes propriétés chimiques : les solutions bleussent d'une façon intense par l'iode et elles se saccharifient, dans les mêmes conditions, par la diastase du malt et par les acides ; il ne semble donc pas nécessaire, sous prétexte que ces groupements moléculaires se distinguent seulement par une propriété physique, de leur attribuer des individualités chimiques particulières.

Ils nous apparaissent, en réalité, comme des produits de condensation d'un seul et même noyau générateur, dont les premiers degrés nous sont accessibles par le polarimètre, dont les stades suivants, correspondant à l'état colloïdal, sont révélés

par l'ultra-microscope et l'épreuve de TYNDALL, et dont les produits ultimes sont les granulations microscopiques accumulées dans l'amidon naturel. A tous ces degrés de condensation, la matière amyliacée est « une » chimiquement, c'est-à-dire douée constamment des mêmes propriétés chimiques, comme les divers agrégats colloïdaux de l'hydrate de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$, espèce chimique unique.

Nous avons vu que la démonstration inédite de M. H. T. BROWN, communiquée à la suite de notre publication des présents résultats, concourt entièrement vers le même but.

IV. — Marche réversible de la condensation dans la gélification spontanée

La propriété analytique de la membrane de collodion, que nous avons précédemment caractérisée, permet de suivre le phénomène de gélification avec une précision plus grande qu'on n'a pu le faire jusqu'ici dans l'étude de la coagulation des colloïdes (52).

On peut vérifier, d'abord, une fois pour toutes, que cette paroi filtrante n'a aucune action absorbante vis-à-vis de l'hydrosol d'amidon.

C'est dans ces conditions que j'ai soumis au contrôle suivant la gélification spontanée, à 15°, d'une fausse solution neutre, stérilisée, à 34 gr. 3 d'amidon par litre : des fractions successives du lot total, prélevées à diverses époques, filtrées aseptiquement à travers des membranes d'un même collodion type, donnent chacune un filtrat dont on évalue l'extrait et le pouvoir rotatoire spécifique (α_n), groupés dans le présent tableau :

Durée de gélification en jours	Extrait en grammes 0/00	Pouvoir rotatoire à 20°
0	27,44	188°
2,9	21,65	184°,1
7,7	17,72	182°,45

46,9	44,80	181 ⁰ ,3
29	13,48	180 ⁰ ,5
48,7	42,25	180 ⁰ ,24
98	41,43	178 ⁰ ,2
174	41,04	178 ⁰ ,0

Une réduction continue du taux d'amidon dissous, se poursuivant pendant plusieurs mois, est donc l'indice extérieur du changement d'état. Cette réduction s'accomplit suivant une loi hyperbolique, c'est-à-dire que si la gélification a une limite pratique expérimentale, elle n'en a théoriquement aucune. C'est une réaction qui marche d'abord très rapidement ; puis sa vitesse s'atténue, sans jamais devenir réellement nulle. On n'a jamais observé rien de semblable dans la coagulation des hydrosols minéraux, qui peut être rendue facilement totale et pour ainsi dire instantanée.

En outre, les extraits décroissants changent aussi qualitativement : leur pouvoir rotatoire, à température constante de 20°, s'abaisse de 188° à 178°, au fur et à mesure qu'ils proviennent de filtrats plus appauvris par la gélification progressive : par conséquent, la substance dissoute qui est susceptible de traverser la même membrane, diminue sans cesse, et ce qui reste en solution devient de plus en plus riche en groupements moléculaires moins actifs sur la lumière polarisée ; on a déjà vu que c'étaient précisément ceux de plus petites dimensions, les moins condensés.

Ces derniers groupements échappent-ils, d'une façon définitive, au-dessous d'un certain degré de condensation, à la transformation vers l'état solide ? S'il en est ainsi, le taux résiduel de 10 gr. 5 d'amidon dissous par litre de filtrat, fourni par la courbe des extraits successifs précédents, en fonction du temps, représente de l'amidon dans un état bien distinct de celui qui se condense : ce doit être un taux constant, caractéristique du milieu, indépendant de conditions physiques, telles que la température.

Pour le voir, il suffit de laisser se gélifier longuement des échantillons du même colloïde à 54 gr. 3 par litre et de déter-

miner la limite de la gélification quand elle n'avance pratiquement plus.

Ainsi, j'ai suivi, par la même filtration que précédemment, opérée à 37°, après 11 mois, puis après 13 mois de séjour dans l'étuve à 37°, un gel formé en vase clos à cette température, aseptiquement et à volume constant. J'ai suivi également, par une filtration identique, opérée à 0° pendant 30 jours, puis après 50 jours, un gel du même hydrosol maintenu en glacière.

J'ai constaté que l'extrême limite des filtrats qui, à 15°, est de 10 gr. 5, s'élève, pour la gélification à 37°, à 17 gr. 8, et s'abaisse, pour la température voisine de 0°, à 8 gr. 2 d'amidon par litre.

Il n'existe donc pas un degré de condensation particulier servant à distinguer des agrégats moléculaires susceptibles d'entrer dans le procès de gélification, et d'autres y échappant d'une façon définitive. Il en résulte que la formation du gel, à une température constante, quelconque, est incomplète, et cela d'autant moins que la température est plus basse : elle apparaît comme une différence de deux actions opposées, dont les vitesses respectives varient avec ce facteur physique : ainsi se précise la réversibilité de transformation des états solide et dissous de l'amidon colloïdal.

On a déjà constaté que ces deux changements inverses étaient également sous la dépendance des concentrations présentes : l'accroissement de l'eau, on l'a vu, augmente la proportion en matière dissoute. Nous allons retrouver cette influence, à la température ordinaire, dans la marche d'une gélification spontanée, montrant la réversibilité vis-à-vis des concentrations.

V. — Solubilisation spontanée de l'hydrosol d'amidon

Un échantillon de 360 cme. du même hydrosol, à 54 gr. 3 par litre, dans sa fluidité maxima de préparation, est mis, à 20°,

en filtration aseptique continue pendant huit jours (52) ; après avoir déterminé, au début, le titre d'un premier filtrat, on a séparé, après les temps qui sont indiqués en heures, ce qui était, dans chaque intervalle de temps, passé à la filtration, et on a mesuré les extraits correspondants :

Durée de la filtration en heures	6	30	78	126
Extrait en grammes 0/00.	27,48	29,61	32,43	35,50

Pendant les premières heures, le titre de 27 gr. 48 ne présente pas de variation mesurable ; il indique, par différence, un poids de 9 gr. 67 de granules solides du lot total de 360 cme, arrêtés par la membrane, qui n'a elle-même aucun pouvoir absorbant.

Or, les granules immobilisées se concentrent par la filtration, diminuant les sections d'écoulement du liquide ; de plus, l'hydrosol est gélifiable : si quelque changement peut être prévu dans la filtration, ce n'est qu'une réduction du débit avec une diminution du taux du filtrat.

L'expérience indique un résultat absolument inverse ; l'extrait augmente régulièrement et, après une filtration de 126 heures, il reste 107 cme. de résidu colloïdal, contenant au total 9 gr. 90 d'amidon, poids sensiblement égal à celui (9 gr. 67) des granules solides, à l'origine de préparation ; pourtant, le taux d'extraction, qui devrait être nul, y est maximum, porté à 35 gr. 5 0/00, de sorte que la dose réelle d'amidon granulaire est devenue plus petite qu'elle n'était au début.

Les deux fractions primitives ont donc réagi dans le sens d'une *solubilisation spontanée*.

Pendant cette filtration, le taux total de l'hydrosol retenu sur la membrane augmente sans cesse, par suite de l'élimination progressive d'un liquide filtré, moins concentré que le colloïde total. Nous savons qu'en milieu hétérogène, on ne peut prévoir, dans des conditions extérieures à l'équilibre, la loi de vitesse de la transformation, en fonction des concentrations. Expérimentalement, nous assistons bien à un changement continu de

celles-ci, déterminant une marche inverse du phénomène de gélification.

Si, dans l'expérience précédente, on laisse encore se poursuivre la filtration, on observe alors, pendant un certain temps, une constance du taux des filtrats successifs ; puis, celui-ci diminue rapidement et il se forme un gel sur la membrane.

Ce retour à la gélification s'effectue, comme on le voit, sous l'influence d'une concentration croissante du résidu colloïdal ; on peut, du reste l'observer directement en suivant les temps de prise en masse des gels formés dans des hydrosols, de concentration de plus en plus élevée en amidon : on voit que, pour un taux de 10 à 15 0/0, la prise en masse s'effectue en quelques heures seulement, à la température ordinaire.

VI. — Caractères généraux de la gélification spontanée

En résumé, le phénomène de gélification et solubilisation spontanées réversibles de l'amidon colloïdal peut être considéré comme une transformation physico-chimique dans laquelle intervient l'eau, suivant un mécanisme d'hydrolyse ; cette représentation des phénomènes se rattache à celle qu'à émise EMILE DUCLAUX et dont avons résumé les idées essentielles.

L'amidon dissous dérive de l'amidon solide par une fixation réversible, suivant un mode inconnu, d'un certain nombre de molécules d'eau, sans qu'il y ait formation, dans ce processus, de composés chimiques autres que l'amidon.

On pourrait expliquer comme suit l'action de la chaleur : d'abord, à la dose minime de quelques millièmes d'acide phosphorique, l'impureté minérale reste à peu près totalement dissociée en ions et par suite ne peut guère exercer qu'une action constante, quelle que soit la température. Mais l'ionisation de l'eau décroît certainement, entre 65° et 0°, dans une

proportion considérable ; on peut alors se représenter l'hydrolyse physico-chimique de l'amidon, aux températures élevées, comme la conséquence d'un accroissement notable d'ions H_+ et OH_- dans le milieu intergranulaire : elle consisterait en la fixation simultanée d'un ion H_+ et d'un ion OH_- dans un édifice moléculaire susceptible de se scinder en deux fragments, comme on peut le concevoir schématiquement dans l'hydrolyse d'un éther-oxyde $R-O-R'$, donnant deux molécules d'alcools $R-OH$ et $R'-OH$.

Réversiblement, la condensation, ou gélification, par refroidissement, serait figurée par la soudure de deux éléments identiques, perdant, l'un, un ion H_+ , l'autre, un ion OH_- , dans un milieu dont l'ionisation à basse température s'est considérablement abaissée ; par suite, ces deux ions se recombinent pour former une molécule d'eau.

Dans ce mode d'explication, il faut remarquer que la charge absolue des éléments granulaires ne change pas, de telle sorte que tout effet de gélification ou de solubilisation inverse, même en présence d'acides ou de bases, la mobilité des granules, dans le champ électrique, resterait constante : c'est précisément le fait que nous observerons expérimentalement, dans l'étude de ces réactifs sur le colloïde.

En dernière analyse, la question se pose de savoir quel est, dans cette désagrégation interne, réversible, le noyau générateur qui peut se condenser sur lui-même, dans des conditions inconnues, en donnant des groupements moléculaires chez lesquels subsiste cette même faculté de condensation, par éliminations successives de molécules d'eau.

On sait que l'hydrolyse de l'amidon a précisément pour termes ultimes, sous l'influence modérée de la diastase du malt, le maltose, et sous l'influence active des acides, le glucose.

On est donc en droit de se demander si ce noyau générateur possède quelques relations avec l'un de ces deux sucres, d'autant plus, comme nous l'avons rappelé dans l'analyse de la théorie de E. DUCLAUX (53), que la saccharification de l'amidon

peut être, par la variation très faible de son énergie interne, une réaction pratiquement réversible.

VII. — L'amidon, colloïde organique, est réversiblement et totalement soluble

Nous avons vu qu'un hydrosol d'amidon peut être amené totalement à l'état de solution vraie ; mais le changement est réversible, limité par la gélification spontanée.

Ce caractère diffère sensiblement de celui attribué par certains auteurs à la substance colloïdale, considérée comme rigoureusement insoluble ; ils admettent que, si elle possédait le moindre coefficient de solubilité, elle se dissoudrait peu à peu dans le milieu extérieur et la vie cellulaire, par ce fait, serait impossible.

Or, cette argumentation suppose que les cellules vivantes ne contiennent aucune substance, colloïdale ou non, qui puissent se dissoudre dans l'eau, et subsister dans leur intérieur ; mais cette hypothèse implicite n'est pas conforme aux faits : on sait que bon nombre de composés solubles dans l'eau, organiques et minéraux, sont contenus dans les protoplasmes, qu'ils y demeurent et en sortent dans des conditions déterminées par les besoins de l'organisme ; ainsi, la racine de betterave accumule du saccharose sans que le milieu extérieur aqueux oppose à cet acte de réserve les effets d'une diffusion libre et continue. C'est qu'en réalité, la cellule vivante dispose, pour résister à cette cause imaginaire de destruction, d'un moyen constant de défense : c'est la semi-perméabilité de sa membrane, qui n'autorise les échanges qu'entre molécules de dimensions strictement limitées. La substance du colloïde organique pourrait donc être soluble, aussi bien que celle du saccharose, sans pour cela disparaître fatalement du contenu cellulaire. D'autre part, si elle est véritablement insoluble, il faut bien qu'elle puisse se désagréger, soit physiquement, soit chimiquement, à une certaine époque de son existence, pour

sortir de la cellule, en passant à travers l'enveloppe semi-perméable : on sait, en effet, qu'elle n'y est pas immuable ; elle est entraînée dans le procès d'assimilation et de désassimilation qui renouvelle sans cesse la totalité de la matière organisée. L'expérience prouve d'ailleurs que la dissolution de toutes les substances organiques colloïdales s'effectue avec la plus grande facilité ; elle est l'œuvre de ferments anaérobies qui sont, comme on le sait, les plus faibles dégradateurs d'énergie chimique dans la minéralisation des substances organiques. L'insolubilité du colloïde ne peut donc exister qu'à la condition de présenter une mobilité extrême vers la forme soluble : la réaction physico-chimique d'hydrolyse réversible de l'amidon, dans le phénomène de gélification et solubilisation spontanées, semble le mieux répondre à cette nécessité.

Tandis que le granule d'hydroxyde ferrique ou de ferrocyanure de cuivre semble ne pouvoir perdre sa forme solide qu'à la faveur d'une réaction chimique irréversible, entraînant les radicaux de sa substance dans des composants nouveaux, le granule d'amidon déshydraté, effectivement insoluble, se dissout aisément, sans cesser d'être la matière amyliacée, de propriétés chimiques constantes.

Enfin, l'hypothèse admise, non démontrée d'ailleurs, que l'amidon, pour être mobilisé dans un organisme végétal, doit être simplifié par hydrolyse jusqu'au terme : sucre, n'est plus aucunement nécessaire ; la solution vraie que nous avons isolée peut très bien constituer la forme véhiculable de cet hydrate de carbone, apte à reprendre réversiblement la forme solide, par concentration et par coagulation sous l'influence du milieu salin ; on sait, en effet, en physiologie végétale (54), que les leucites, centres de la synthèse amyliacée, accomplissent leur fonction sous la dépendance de divers milieux à réaction chimique variable ; quand le protoplasme est légèrement acide, il peut déterminer une ambiance favorable à la condensation ; lorsqu'il devient faiblement alcalin, les leucites, tributaires de sa réaction, sont susceptibles de disséminer l'amidon condensé, par une solubilisation progressive.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR L'AMIDON COLLOIDAL

Les recherches précédentes, concernant l'effet simultané des ions H_+ et OH_- sur l'amidon colloïdal, m'ont engagé à étudier spécialement le mécanisme d'action des acides et des bases sur cette substance.

Sous le même titre, j'ai groupé les deux espèces d'agents chimiques, parce que leurs influences sont inséparablement liées dans la transformation du colloïde par l'eau.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

I. — Attributions de diverses fonctions chimiques à la molécule d'amidon

Nous examinerons seulement, dans la revue qui va suivre, les travaux relatifs aux transformations accomplies aux températures normales de la vie.

Dans ces conditions, on sait qu'un empois d'amidon, additionné d'acide, ne s'altère chimiquement, à froid, qu'avec une lenteur extrême. M. MAQUENNE (53) a constaté que le développement progressif de l'opacité des empois est favorisé par une action de présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, avec une dose optima de l'ordre du millième. La potasse, à forte dose, empêche cette rétrogradation de se produire.

MM. FORD et GUTHRIE (56) ont étudié l'action de la soude sur une fausse solution d'amidon préalablement soumis aux traitements de déminéralisation partielle par l'acide chlorhydrique très étendu ; en comparant les conductibilités électriques moléculaires d'une solution de soude pure $\frac{11}{25}$ à d'autres solutions sodiques de même titre, mais contenant, en outre, des doses croissantes de cet amidon colloïdal, ils observent une diminution progressive de la conductibilité : la conclusion qu'ils formulent de ce fait est que l'amidon est doué d'une fonction acide.

Avec M. DEMOUSSY (57), l'amidon est aussi un corps à fonction

acide : en immergeant dans une solution alcaline des grains d'amidon partiellement déminéralisé par un traitement acide identique au précédent, il constate une diminution de l'alcalinité de la solution, notable pour la soude, la chaux, faible pour l'ammoniaque ; une solution de carbonate de soude abandonne à 20 grammes de cet amidon une alcalinité correspondant à 18 milligrammes de sodium, tandis qu'il apparaît dans le liquide baignant une quantité équivalente de bicarbonate ; l'amidon possède donc, conclut M. DEMOUSSY, une énergie acide comparable à celle de l'acide carbonique.

Suivant M. MAQUENNE (58), l'amidon contient un composant appelé par lui amylose, qui est soluble dans les alcalis « ce qui porte à croire, qu'il renferme quelque fonction acide ou tout au moins lactonique ».

D'autre part, l'amidon se classant parmi les hydrates de carbone, une assimilation de ses propriétés avec celles des sucres lui a fait attribuer, identiquement à ces composés, des fonctions alcooliques actives ; ainsi, à propos de la fixation de la potasse par l'amidon, M. TANRET (59) identifie la modification produite à celle que subit un sucre au contact d'un alcali : les dérivés métalliques de l'amidon seraient analogues aux alcoolates ; M. REYCHLER (60), à propos de ses recherches, rappelle cette assimilation.

La littérature chimique contient les formules d'un grand nombre de ces dérivés des sucres, préparés en précipitant à froid, par un grand excès d'alcool éthylique, une solution aqueuse alcalinisée d'un tel corps ; leur composition est établie par l'analyse directe du précipité, en partant des quantités respectives de sucre et d'alcali qu'il contient. L'établissement de ces formules, par une pareille méthode, suppose qu'il n'existe plus en liberté, dans le précipité, aucun excès, soit de sucre, soit d'alcali. Or, ces composés, en solution aqueuse et alcaline, sont, on le sait, hydrolysables comme les alcoolates et immédiatement dédoublés par l'eau en leurs composants. Si donc leur précipitation alcoolique a permis à de nombreux auteurs d'isoler directement le composé de tout excès de ses constituants, c'est que

cette précipitation fait disparaître toute trace de la dissociation qui existait dans l'eau ; nulle part, la moindre indication à ce sujet n'a été exprimée par les expérimentateurs.

Parmi les alcalis, l'ammoniaque et les amines agissent sur les sucres suivant un mode spécial. En dissolvant à froid un sucre dans une solution saturée d'ammoniaque, la solution brunit peu à peu et d'une façon très intense : selon LOBRY DE BRUYN (61), il se forme un dérivé hydrolysable, appelé osamine, qu'on peut isoler à l'état cristallisé, en remplaçant la solution aqueuse d'ammoniaque par une solution dans l'alcool méthylique. Cette réaction n'est pas instantanée ; elle est lente, d'une durée moyenne d'une quinzaine de jours et pendant qu'elle se développe, le pouvoir rotatoire s'abaisse d'une façon continue.

II. — Influences physiques dans le phénomène d'absorption

Quoiqu'il en soit de ces assimilations, s'il y a action chimique de la potasse sur l'amidon, l'effet total ne peut certainement pas être identique à celui qui aurait lieu sur une solution de sucre : c'est qu'il existe, au contact du liquide alcalin et des granules colloïdaux, des forces capillaires considérables qui représentent une cause modificatrice très importante : ainsi, M. LE CHATELIER (62) a démontré, par une application de la règle des phases, que la loi classique des tensions fixes de dissociation ne pouvait se vérifier dans un tel système où interviennent ces forces.

Par conséquent, il n'est pas étonnant que l'étude du phénomène d'absorption ait suscité, en dehors des interprétations chimiques, des théories physiques.

Dans cet ordre d'idées, la théorie de J. PERRIN (63) nous apprend que toute modification du milieu qui augmente la différence de potentiel entre les granules et le liquide intergranulaire, stabilise la fausse solution ; il en est de même de toute action qui diminue la tension superficielle au contact ; ces deux propriétés sont vraisemblablement en relations entre elles.

On a généralement remarqué que les électrolytes qui ne coagulent pas un colloïde sont absorbés, tandis que ceux qui coagulent restent en solution. Ces études physiques ont été conduites par diverses méthodes, telles que la filtration sur membrane de collodion, ou l'observation ultra-microscopique, ou encore la méthode des conductibilités électriques, inaugurée pour cet usage par J. DuCLAUx (64) : dans ces divers procédés, la variation dans le nombre ou la dimension des particules diffractantes, l'analyse du colloïde total et de son filtrat intergranulaire, la différence des conductibilités en l'absence, puis en présence de l'électrolyte, peuvent évidemment donner des indications sur la répartition des molécules salines au contact du colloïde.

VAN BEMMELEN a constaté le premier que, lorsqu'on fait varier la concentration d'une substance au contact d'un corps capable de l'absorber, il existe, à l'équilibre, une relation fort simple entre la concentration x du corps adsorbé, et celle c de la même substance restant dans la solution. Cette relation est de la forme $\frac{x^n}{c} = k$, k étant une constante.

Suivant FREUNDLICH (65), l'adsorption est d'autant plus grande que la tension superficielle au contact est plus faible ; elle diminue avec la tendance à la dissociation électrolytique, et avec certains caractères de la molécule chimique, tels que l'accumulation de certains radicaux, tandis que d'autres l'augmentent.

III. — Insuffisance des théories exclusives

En faisant plus ou moins abstraction des effets physiques, certains auteurs ont formulé une conception chimique de ce même phénomène. Selon PELET-JOLIVET (66), il convient de se demander si l'adsorption ne peut pas être considérée comme le résultat de la dissociation partielle, en solution aqueuse, d'une com-

binaison chimique. On trouvera plus loin une analyse de la théorie de REYCHLER (67) établie d'après les résultats numériques de recherches de BILTZ (68), FREUNDLICH (69), et des miennes, exposées dans la suite de ce travail, suivant laquelle chaque état d'équilibre, dans le phénomène d'adsorption, est de nature hydrolytique, obéissant aux lois de la mécanique chimique : toutefois, le même auteur admet, « comme éminemment probable, que dans bien des cas, des phénomènes d'adhésion, de dissolution, etc., peuvent superposer leurs effets à celui de l'adsorption purement chimique ».

Une place est laissée, dans cette dernière interprétation, à la juxtaposition possible d'un effet physique et d'un effet chimique dans l'ensemble du phénomène : ce n'est généralement pas le cas pour les diverses théories proposées, qu'on a plutôt voulu élaborer exclusivement dans un sens unique.

En ce qui concerne l'amidon, la considération d'un changement purement chimique implique la négation absolue de toute influence d'énergie superficielle : cette conception ne s'appuie certainement pas sur une démonstration définitive, comme nous allons le reconnaître dans les recherches signalées précédemment :

Ainsi, l'abaissement de la conductibilité électrique d'une solution de soude par la présence d'amidon, observée par FORD et GUTHRIE, la fixation d'alcali, importante pour la potasse, faible pour l'ammoniaque, observée par M. DEMOUSSY, faits que nous venons de relater, sont constants dans l'adsorption d'un électrolyte par les granules d'un colloïde, ou par la surface d'une grande paroi, certainement inerte, au point de vue chimique : leur existence ne peut suffire pour affirmer une fonction acide de la molécule d'amidon.

D'autre part, la libération d'acide carbonique, correspondant à une quantité de 18 milligrammes de sodium, obtenue par M. DEMOUSSY, dans une solution de carbonate de soude, au contact de 20 grammes d'amidon, ne prouve pas non plus que celui-ci possède une fonction acide : en effet, j'ai démontré que, par suite du même traitement de déminéralisation acide

employé par l'auteur, ainsi que dans mes propres recherches, la matière amylacée, malgré des épuisements innombrables, conserve une acidité due en majeure partie à des phosphates acides, que j'ai caractérisés en nature ; il en résulte que 20 grammes d'amidon contiennent environ 30 milligrammes d'acidité phosphorique, quantité plus que suffisante pour fixer 18 milligrammes de sodium et libérer une dose équivalente d'acide carbonique. La fonction acide, d'énergie comparable à l'acide carbonique, existe bien ; seulement elle appartient, non à l'amidon, mais à son impureté minérale, réagissant comme des phosphates acides. D'ailleurs, M. DEMOUSSY conclut, de l'existence de cette énergie acide, que le même amidon doit agir sur les sels avec d'autant plus de facilité que leur acide est plus faible ; et l'auteur cite à l'appui de sa thèse des adsorptions notables de chlorure de sodium, de phosphates bipotassiques, de sulfate de potasse. Si donc ces sels sont fixés en vertu d'un tel mécanisme de neutralisation, y a-t-il libération partielle des acides correspondants, chlorhydrique, phosphorique, sulfurique ? On ne conçoit pas nettement ce mode d'explication de l'adsorption de sels si variés, formés avec des acides incomparablement plus énergiques que l'acide carbonique.

De plus, les propriétés absorbantes de l'amidon ont été successivement attribuées à l'existence de diverses fonctions : une fonction lactonique (MAQUENNE), une fonction acide (FORD et GUTHRIE, DEMOUSSY, MAQUENNE), une fonction alcoolique (G. TARNET, REYCHLER). Ces fonctions existent-elles toutes ? Sont-elles toutes actives dans le procès d'absorption ? Sinon, quelle est celle qui, effectivement, joue un rôle ?

Ce sont là des questions qui n'ont pas encore été résolues. Pour affirmer, en effet, l'existence d'un alcoolate ou du dérivé métallique d'un sucre, ou du sel correspondant à un acide organique, pour spécifier sa propriété d'être dissocié en solution aqueuse, il faut avoir isolé et vu ce composé à l'état pur, hors du contact de l'eau, et démontré directement sa dissociation. Ici, une telle affirmation ne peut s'appuyer sur aucune vision directe, car il est impossible, comme on le verra, de

séparer la moindre combinaison, par la méthode qui sert couramment à préparer les dérivés des sucres.

Il reste le procédé indirect de vérification de la loi des équilibres, appliquée à la dissociation : de ce côté, nous rencontrons la discussion de M. REYCHLER, et la conclusion ce que nous pouvons en déduire, par une observation complémentaire.

Dans le sens des théories exclusivement physiques, FREUNDLICH, BILTZ, PELET, et divers auteurs expriment que l'exposant n de la relation ne varie pas dans les diverses adsorptions, quelles que soient les substances étudiées, ce qui indiquerait que des forces de nature physique seraient uniquement en jeu, indépendamment de la nature chimique des corps en présence.

En réalité, les tableaux de FREUNDLICH (65) indiquent que $\frac{1}{n}$ varie de 0,11 à 0,52; par suite n varie de 2 à 10, c'est-à-dire que dans la relation de VAN BEMMELEN, la concentration de substance adsorbée est élevée à une puissance variable depuis l'exposant 2 jusqu'à l'exposant 10 : les courbes diverses d'adsorption seraient donc de nature hyperbolique et correspondraient à des lois d'un même type, mais d'allures bien divergentes : l'argument essentiel d'une théorie exclusivement physique perd ainsi sa valeur rigoureuse.

En résumé, il semble difficile de grouper toutes les apparences du phénomène dans un cadre unique ; nous essaierons, dans les présentes recherches, de distinguer, s'il y a lieu, les parts qui reviennent à chacune des deux catégories d'actions.

CHAPITRE II

ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR L'AMIDON COLLOIDAL. RECHERCHES PERSONNELLES

I. — Caractères généraux de cette action

Quand on ajoute à un hydrosol d'amidon une certaine quantité d'acide sulfurique, par exemple à des concentrations décimales, centimales, on observe, comparativement à l'échantillon témoin chimiquement neutre, un abaissement du taux d'amidon des filtrats, d'autant plus marqué que l'acidité est plus grande, ce que résume le tableau suivant :

Filtration sur membrane de collodion, après 24 heures de gélification en glacière, d'une fausse solution à 5 gr. 126 d'amidon pour 100.

	Colloïde neutre	Colloïde acide $\frac{n}{100}$	Colloïde acide $\frac{n}{10}$
Concentration en amidon 0/0 du filtrat après 24 heures .	2 gr. 172	1 gr. 955	1 gr. 782
Concentration en SO_4H_2 du filtrat	0	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{10}$
Concentration en amidon pour 100 cmc de filtrat, immédiatement après la préparation du colloïde			2 gr. 853

D'autre part, quand on ajoute à une solution parfaite, neutre, d'amidon, une quantité quelconque d'acide, e qu'on l'aban-

donne à la température ordinaire, cette solution acidulée, incoagulable, comme on l'a déjà vu, examinée à diverses époques dans la lumière polarisée rectilignement, accuse un pouvoir rotatoire constant, absolument invariable. Par conséquent, aucune modification, ni physique, ni chimique, ne s'accomplit dans la solution.

Si, maintenant, on ajoute à l'hydrosol de l'expérience précédente, une certaine quantité de potasse, par exemple à la concentration millinormale, on observe, comparativement à l'échantillon témoin, chimiquement neutre, les effets suivants :

Filtration sur membrane de collodion, après 24 heures de gélification en glacière, d'un hydrosol à 5 gr. 126 d'amidon pour 0/0 :

	Colloïde neutre	Colloïde potasse $\frac{n}{1.000}$
Concentration en amidon 0/0	—	—
dans le filtrat	2 gr. 172	2 gr. 354

Si, de plus, on coagule par un excès d'alcool absolu, un échantillon de ce même hydrosol, alcalinisé, décinormal en potasse, on trouve, avec le coagulum d'amidon de 5 gr. 126 un poids de 0 gr. 285 d'alcali absorbé.

Enfin, quand on alcalinise une solution parfaite d'amidon, dont le pouvoir rotatoire est de 191°5, par une dose de 20 millimolécules-grammes de potasse par litre, on constate que le pouvoir rotatoire est abaissé à la valeur de 186°2.

De ce premier examen, il résulte que 100 cmc. de solution colloïdale neutre, contenant, avant toute gélification, 2 gr. 853 d'amidon en solution parfaite, ne renferme plus, après 24 heures de gélification en glacière, que 2 gr. 172 d'amidon parfaitement soluble : ce taux, au même instant, n'est que de 1 gr. 955 en milieu sulfurique centinormal, et il est surélevé à 2 gr. 354 en solution potassique millinormale. Ces trois derniers nombres sont tous inférieurs au taux de 2 gr. 853 provenant d'une filtration immédiate, au maximum de fluidité initiale. Donc, la gélification s'est poursuivie indifféremment en milieu alcalin, acide, ou neutre. On constate seulement que sa

vitesse croît en passant de l'alcalinité à la neutralité, puis à l'acidité.

On voit encore que l'acide sulfurique de la solution parfaite est au même taux que celui du colloïde total; donc l'acide coagulant n'est pas fixé par l'amidon. Par contre, on peut constater une fixation partielle, fort importante, de la potasse.

Enfin, le pouvoir rotatoire de l'amidon en solution vraie ne subit aucun changement dans un milieu acide, à température ordinaire; mais il est abaissé en présence de potasse.

Ainsi, se trouve bien démontré que la gélification est accélérée par un acide, demeuré entièrement libre, suivant une action de présence. L'absence de tout changement optique indique un état chimique constant.

On voit aussi que la gélification de l'amidon, uniquement retardée dans la solution alcaline, est accompagnée ici d'une modification moléculaire, que marque l'abaissement du pouvoir rotatoire.

On ne voit pas comment une représentation purement chimique de la gélification, en milieu neutre ou acide, avec les caractères observés, puisse expliquer le rôle accélérateur du réactif employé. Mais elle peut coordonner les faits relatifs à l'action de la potasse : celle-ci solubiliserait l'amidon par formation d'un amidonate; ce dérivé métallique, comme celui d'un sucre, aurait sa composition chimique donnée par l'analyse du précipité alcoolique; il serait entièrement soluble dans l'eau. L'absorption, le changement optique, la solubilisation, seraient ici des effets simultanés, indissolublement liés dans le changement chimique.

II. — L'absorption d'un alcali par l'amidon ne peut être un phénomène purement chimique

Une identification aussi complète ne résiste pas à l'observation approfondie des faits.

Ainsi, à première vue, la gélification spontanée, en milieu neutre, modifiée par les acides et par les alcalis, ne nous rappelle aucun changement semblable dans la famille des sucres.

Nous allons préciser successivement de nombreuses divergences; mais nous ferons dès maintenant la remarque suivante :

On sait d'abord que l'état d'une solution de sucre additionnée de potasse est sans cesse variable à partir du mélange; le pouvoir rotatoire, abaissé instantanément, continue de décroître, en même temps que diminue l'alcalinité, et que la solution se colore; c'est qu'un changement chimique graduel se poursuit dans ce milieu, donnant naissance à des composés acides nouveaux, qu'une neutralisation complète de la solution ne ramène pas à l'état de sucre pur.

Du côté de l'amidon, dans les mêmes conditions, l'abaissement immédiat conserve toujours sa valeur, qu'on retrouve après plusieurs semaines; de plus, l'alcalinité initiale demeure constante; par conséquent, le changement instantané reste fixe, définitif.

A cette propriété, s'en rattache une autre qu'on ne peut davantage retrouver dans l'action des sucres, c'est que la transformation est réversible vis-à-vis de la réaction alcaline: si, en effet on neutralise exactement la solution par l'acide sulfurique, on observe, comparativement à la même solution parfaite d'amidon, directement diluée au même taux, sans aucune addition de réactif, un retour exact au pouvoir rotatoire d'origine.

III. — Mesure de l'action coagulante des acides

Des échantillons d'un hydrosol à 5 gr. 16 d'amidon 0/0 contiennent chacun une dose moléculaire des acides suivants, indiquée en valences-milligrammes par litre. Chacune d'elle a été déterminée expérimentalement de telle sorte qu'elle contienne par litre un poids constant de 4 milligrammes d'ions H_+ .

Ces diverses solutions isohydriques ont été abandonnées

simultanément à la gélification en glacière, pendant 24 heures, temps après lequel chaque échantillon a été soumis à la filtration sur membrane du même collodion. On recueille 10 cmc. de filtrat pour chacun d'eux, qu'on neutralise exactement à la potasse, et on mesure les extraits dans le vide, à poids constant, déduction faite du sel introduit.

Acides	Acidités en valences milligrammes	Titres 0/0 des filtrats en amidon
Chlorhydrique.	4,02	2 gr. 066
Bromhydrique.	4,10	1 gr. 997
Azotique.	4,15	2 gr. 035
Chlorique	4,25	2 gr. 089
Trichloracétique	4,30	1 gr. 992
Sulfurique	1,70	1 gr. 994
Monochloracétique	8,25	2 gr. 013
Phosphorique	24,5	2 gr. 037
Arsénique	32,7	2 gr. 078

Alors que l'échantillon témoin, en milieu neutre, a donné un filtrat de 2 gr. 458 0/0, on a obtenu, avec les divers acides, les nombres plus petits de la seconde colonne : ils diffèrent assez peu les uns des autres pour conclure qu'ils sont pratiquement égaux et que toutes les solutions ont la même activité coagulante ; cependant, les acides présents appartiennent à des familles chimiques bien diverses, et leurs concentrations moléculaires varient sur une grande étendue, de 4 à 33 unités. L'abaissement correspondant donne une mesure de l'activité spécifique des 4 milligrammes d'ions hydrogène ; la méthode de filtration nous fournit ici une démonstration précise de la loi de J. PERRIN :

A concentration égale en ions hydrogène, les différents acides ont le même pouvoir coagulant.

L'acide, qui, nous l'avons vu, reste libre, n'intervient donc pas par sa molécule chimique ; il agit seulement comme générateur d'ions hydrogène.

IV. — Les changements d'états, en milieux acide, neutre ou alcalin, obéissent à une loi unique

Ces caractères d'une action catalytique des ions H_+ ne s'adaptent guère à l'hypothèse d'une réaction chimique ; par contre, c'est uniquement dans ce sens que l'on a interprété l'action des alcalis : il faut donc admettre que le passage de l'acidité à l'alcalinité marque, à partir de la neutralité chimique, une discontinuité absolue entre deux phénomènes nettement distincts, l'un, de nature physique, l'autre, de nature chimique. Cependant, comme on l'a vu, si le colloïde est gélifié en milieu acide, il l'est aussi bien en milieu alcalin : la même indifférence se manifeste dans le retour de son gel à l'état primitif d'hydrosol.

Si une telle discontinuité existe, elle doit être révélée par l'expérience suivante :

Des échantillons distincts de 250 cmc. d'une solution colloïdale d'amidon, à 52 gr. 6 par litre, contiennent, en outre, des doses variables d'acide sulfurique et de potasse, indiquées plus loin en millimolécules-grammes par litre : elles se succèdent, dans l'ordre de décroissance, pour la potasse, et dans l'ordre croissant, pour l'acide sulfurique, en passant par l'échantillon neutre à la phénolphtaléine.

Ces divers échantillons, préparés ensemble, sont mis simultanément en glacière ; après 18 heures, on jette chacun d'eux, en voie de gélification, sur un filtre à membrane ; puis on détermine la concentration en amidon dissous des 10 premiers centimètres cubes de chaque filtrat, déduction faite de la matière minérale ; on obtient le tableau suivant :

Potasse en millimolécules-grammes			Neutre	Acide sulfurique en valences-milligr.					
10	2	1	0,5	0,1	0	0,1	0,5	2	100 500
Concentrations en amidon dissous, pour 100 cmc. en grammes.									
2,937	2,252	2,203	2,151	2,130	2,117	2,100	2,010	1,888	1,302 0,837
Rapports $\frac{C_n}{C_{0n}}$ correspondants :									
10^{-10}	25×10^{-10}	40^{-8}	4×10^{-8}	10^{-6}	4	10^6	25×10^6	4×10^8	$\times \times$

Cette suite de taux de la matière dissoute ne présente aucune transition brusque, correspondant aux changements de réaction du milieu. Elle démontre bien l'existence d'une loi unique de solubilité, comme nous allons le voir.

Rappelons d'abord ici deux notions importantes : on sait, d'après KOHLRAUSCH, que l'eau chimiquement pure renferme par litre, à 18°, une fraction de 10^{-7} molécule-gramme dissociée électrolytiquement; les concentrations en ions H_+ et en ions OH_- dans un litre d'eau, exprimées en ions-grammes, sont donc $C = 10^{-7}$ et $C_{OH} = 10^{-7}$ (soit $\frac{1}{40.000.000}$ gr. d' H_+ et $\frac{17}{40.000.000}$ gr. d' OH_-).

D'autre part, la réaction électrolytique réversible entre ions H_+ et OH_- d'une solution aqueuse quelconque, acide, neutre, ou alcaline, d'après la théorie cinétique, est représentée par l'équation $H_+ + OH_- \rightleftharpoons H_2O$. Si on lui applique la loi des équilibres, en remarquant que la concentration en molécules d'eau non dissociées est pratiquement invariable sous un même volume, dans toutes les solutions faiblement acides ou alcalines, on a toujours la relation $C_H \times C_{OH} = \text{constante}$. Cette constante est évidemment donnée par la valeur du produit pour le milieu neutre dans lequel $C_H = 10^{-7}$ et $C_{OH} = 10^{-7}$. La relation précédente prend la forme :

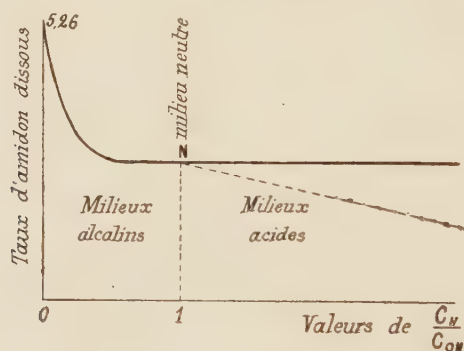
$$C_H \times C_{OH} = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Or, dans les liquides alcalins et acides de l'expérience précédente, les doses moléculaires de réactifs sont de l'ordre du millième, sauf les deux derniers, à acidités décinormale et deminormale : on peut considérer ces solutions comme entièrement dissociées en ions.

Nous connaissons ainsi dans chaque essai la valeur soit de C_H , soit de C_{OH} , donnée par l'alcalimétrie ou l'acidimétrie. En divisant, d'après la relation précédente, la constante 10^{-14} par cette valeur, on en déduit l'autre taux inconnu ; on peut alors calculer, dans chaque cas, un quotient $\frac{C_H}{C_{OH}}$ qui définit complètement la réaction alcaline, neutre, ou acide,

Si nous construisons la courbe des titres d'amidon dissous, rapportés à la valeur correspondante de $\frac{C_H}{C_{OH}}$, nous aurons schématiquement la figure suivante d'une courbe hyperbolique à variation extrêmement rapide des ordonnées, près de l'origine, du côté des solutions alcalines.

Cette courbe est continue ; elle ne présente aucune modification d'allure que traduirait le tracé en pointillé s'il y avait un changement brusque de loi à partir de la neutralité. Aucun point anguleux, en réalité, comme l'exigerait la succession de deux phénomènes distincts, n'est visible à l'ordonnée 1N, correspondant à la neutralité chimique, pour laquelle $\frac{C_H}{C_{OH}} = 1$.



La loi de solubilité ou de gélification de l'amidon est donc bien une loi unique, représentant une fonction continue du rapport des concentrations en ions hydrogène et hydroxyle.

Les phénomènes dont cette loi traduit extérieurement la marche, quand varie la réaction, forment un ensemble unique ; autrement dit, ce qui se passe en milieu acide ne peut être fondamentalement distinct du changement dans tout autre milieu, en particulier dans une solution alcaline. Les différences résident seulement dans la grandeur et la vitesse d'une transformation essentielle, générale, accompagnée peut-être de phénomènes secondaires, de nature physique ou chimique, mais n'altérant nullement, en tout cas, la continuité de l'ensemble.

V. — Explications diverses du phénomène de gélification

Quelle représentation pourrait-on concevoir, dès maintenant, de ce phénomène général ? On a assimilé ce changement d'état à une variation de solubilité d'une substance invariable. Cette explication simpliste conviendrait aisément au changement observé dans une seule direction, par exemple, au contact d'un acide ; mais comment concevoir que cette solubilité sera la même quand la substance se trouvera au contact d'un autre acide, à dose égale en ions H_+ , malgré l'inégalité des concentrations moléculaires, et, en outre, qu'elle suivra la même loi dans une solution alcaline ?

Il est aussi difficile de grouper les effets observés dans la théorie chimique de J. DUCLAUX : si la coagulation est tributaire d'une réaction chimique de substitution entre l'agent coagulant et la matière minérale du revêtement granulaire, un acide déterminerait ici une modification dans le résidu salin de l'amidon. C'est possible, c'est même probable. La démonstration en serait, toutefois, fort pénible ; en effet, un litre de l'hydrosol à 5 0/0 renferme approximativement 60 milligrammes de ce reste minéral ; une étude précise de la réaction de substitution devrait donc porter sur un volume énorme de l'hydrosol, et encore serait-elle difficile, étant donné que les filtrats renferment toujours, avec les éléments minéraux, de l'amidon en dissolution.

Mais cette réaction est-elle ici d'une importance capitale ? En vérité, l'acide n'est pas un agent coagulateur ; c'est un simple accélérateur d'un changement qui s'effectue sans lui, en milieu neutre, et même en milieu alcalin. Si la solidification du colloïde et la dite réaction chimique sont cause et effet inséparables, quelle est donc la réaction saline qui s'accomplit dans la gélification spontanée, sans addition de réactif ? Comment encore expliquer que la gélification se poursuit aussi dans un liquide faiblement alcalin alors que la réaction chimique doit être bien différente ?

Tous ces changements, en outre, sont pratiquement réversibles vis-à-vis de la température ; il faut donc que les réactions salines soient, au même égard, réversibles elles-mêmes. Quelles peuvent bien être ces réactions ?

VI. — Observations ultra microscopiques

On a vu, dans l'étude des hydrosols d'amidon à l'état neutre, que l'examen ultra-microscopique décèle des particules diffractantes dont les intensités lumineuses sont très variables. La vitesse uniforme des éléments granulaires dans le champ électrique nous a donné une mobilité de $0,375$ par volt-centimètre-seconde, dix fois plus petite environ que la valeur moyenne obtenue pour les colloïdes minéraux. Le même examen, répété sur la solution filtrée à travers la membrane, ne révèle aucune particule diffractante.

Si, maintenant, on ajoute à une fausse solution, à la concentration d'environ 50 grammes par litre, des doses croissantes d'un alcali, on peut préciser l'observation de son action dissolvante, en suivant à l'ultra-microscope les changements d'aspects que présente le colloïde, après chaque addition nouvelle d'alcali.

On s'aperçoit ainsi que les particules les plus fines, presque irrésolubles, vues dans la solution neutre, disparaissent, et que les particules diffractant isolément la lumière diminuent en nombre. On atteint facilement une concentration alcaline pour laquelle le champ devient uniformément noir : toute existence de particules ultra-microscopiques a disparu. Il va sans dire que le liquide a pris l'apparence d'une solution parfaite.

Si, par contre, on répète ces observations en acidulant le colloïde par des traces d'acide sulfurique (solutions $\frac{n}{1.000}$, $\frac{n}{100}$, $\frac{n}{10}$), aucune modification du champ, par rapport à l'état chimiquement neutre, ne peut être relevée, quant à l'exis-

fence, à la dimension, et au nombre des éléments particuliers du colloïde, au moment de sa préparation : si, par conséquent, la gélification est accélérée par des doses croissantes d'acide, ce fait n'est nullement décelé par l'observation instantanée à l'ultra-microscope.

De plus, chacun de ces examens a été complété par la mesure de la mobilité des granules dans un champ électrique de 110 volts, sur 1 centimètre de distance des deux lames de platine.

On constate ainsi, quelle que soit la réaction du milieu, que les particules visibles conservent toujours la même mobilité, celle déjà signalée à propos de l'amidon colloïdal, électro-négatif, à l'état pur ($0 \mu 375$ par centimètre-volt-seconde).

Si donc la gélification est corrélative d'une décharge des particules électrisées négativement, par rencontre de celles-ci et des ions H_+ , ce phénomène n'est pas saisissable à l'ultra-microscope. On sait aussi que la coagulation elle-même n'est appréciable que dans le temps, par un nombre d'heures ou de jours ; cet aspect n'est pas en désaccord avec la vision immédiate de l'électrophorèse.

On peut ainsi se demander, s'il y a décharge des particules, pourquoi celle-ci n'est pas instantanée ou d'une durée de quelques heures : cependant, le nombre de chocs entre ions et particules, par unité de temps, restant sensiblement constant, la quantité d'ions H , arrivant au contact des granules, reste toujours identique.

L'observation en milieu alcalin conduit à une autre remarque : nous retrouvons ici toujours la même mobilité : or, si elle dépend de la charge négative des granules, c'est que les éléments visibles, ne subissant aucune variation instantanée, n'acquièrent aucune charge supplémentaire, à partir de l'instant où un surcroît d'ions OH_- a été introduit dans liquide. Cependant, en forçant la dose d'alcali, la dissolution devient complète et toujours on a observé la même mobilité. On ne peut, d'ailleurs, rien soupçonner de l'état électrique des éléments devenus invisibles à l'ultramicroscope, par suite de leur division.

Le fait caractéristique, c'est que la mobilité, et par suite la charge électrique propre des granules visibles, quelle que soit la réaction du milieu, restent constantes.

Dans le cas de l'alcali, s'il y a dissolution et charge instantanée des particules ayant subi la division, et devenues invisibles, on ne voit pas pourquoi celles qui restent apparentes ne prennent pas de même immédiatement une charge d'ions OH_- .

Comme on a jamais signalé un effet du temps dans l'électrisation de contact, il semble qu'il y ait ici une différence caractéristique : la charge électrique du colloïde, toujours la même, quel que soit le milieu, nous apparaîtrait comme spécifique de la matière elle-même, comme l'est la charge électrique d'un ion : la particule colloïdale serait un ion de grande masse, et cette propriété se rattacherait au fait connu de l'énormité de son poids moléculaire.

VII. — Insuffisance d'une théorie exclusive : l'action des alcalis est de nature physico chimique

On peut déterminer expérimentalement, à une fraction près aussi petite que l'on veut, la dose de divers alcalis correspondant à la disparition de tout élément ultra-microscopique, marquant le passage à l'état de solution parfaite et totale. Ce résultat est atteint, pour un hydrosol à 50 grammes d'amidon 0/00, avec une alcalinité en potasse de 25 1000 de molécule-gramme, alors que pour l'ammoniaque il faut 6,54 molécules-grammes par litre, dose 260 fois plus grande.

Cette extrême divergence d'intensité dans l'action des deux alcalis est à rapprocher de leurs effets sur le pouvoir rotatoire de l'amidon en solution vraie, que nous montrent les nombres suivants, résultats de mesures effectuées sur les solutions précédentes, au même taux d'amidon, contenant en outre les proportions de potasse ou d'ammoniaque qu'on vient de déterminer par les observations ultra-microscopiques :

	Alcalinité des solutions en molécules-grammes par litre	Pouvoir rotatoire
	0	191°,5
Potasse . . .	0,025	184°,5
AmOH . . .	6,54	191°,5
Potasse. . .	6,54	145°,6

Ces simples résultats montrent nettement l'impossibilité d'une théorie purement chimique : en effet, la potasse, à la concentration minime de 0,025 molécule-gramme par litre, a fait disparaître toute trace de structure colloïdale ; s'il n'y a qu'un changement chimique, puisque tout est dissous, c'est qu'il est total et que tout l'amidon insoluble est devenu amidonate ; ce composé ne peut même pas être dissocié, sinon, il y aurait de l'amidon libre, insoluble, visible par sa structure colloïdale. Cependant, la chute de pouvoir rotatoire, dans cette dissolution intégrale, va seulement de 191°,5 à 184°,5, alors que la dernière mesure montre qu'elle peut aller beaucoup plus loin, à 145°,6, pour une dose de 6,54 molécules-grammes de potasse. Alors, quand tout l'amidon est transformé en amidonate, il se poursuit encore une diminution de pouvoir rotatoire, et nous différencions ainsi deux variations qui ne suivent pas une marche parallèle.

Dans une autre hypothèse, s'il faut que le changement optique soit rattaché exclusivement à la formation d'amidonate, c'est qu'à la dose de 0,025 molécule-gramme de potasse, il y a très peu du composé formé ou que la substitution de radicaux métalliques est très incomplète. Cependant, tout l'amidon est dissous ; le changement physique total intéresserait donc de la substance qui n'est pas transformée chimiquement.

La démonstration est plus saisissante encore dans le cas de l'ammoniaque :

C'est à la dose énorme de 6,54 molécules-grammes par litre que la dissolution totale de l'hydrosol est atteinte : suivant l'hypothèse chimique, tout l'amidon est alors passé à l'état d'amidonate d'ammoniaque ou d'osamine. D'autre part, le précipité alcoolique indique une absorption d'ammoniaque de 0,42 molécule-gramme pour 162 grammes ($C^6H^{10}O^3$) d'amidon.

Il y aurait donc bien, dans l'hypothèse purement chimique, formation d'un composé ; celui-ci serait même, en présence de la dose énorme d'alcali, dissocié au minimum, ce que prouverait aussi la dissolution complète de l'amidon. Cependant, le pouvoir rotatoire n'a pas changé : alors, cet amidonate ou cette osamine aurait exactement le même pouvoir rotatoire que l'amidon pur. Ce serait le premier exemple, le seul connu dans toute la chimie organique ; tous les dérivés des sucres ont un pouvoir rotatoire distinct de leur composé d'origine, et, en outre la formation progressive des osamines est marquée par un abaissement continu de cette grandeur physique. Ici, nous constatons nettement qu'elle est restée invariable.

Si donc le changement optique a pour cause unique la formation d'amidonate, puisqu'il n'existe pas ici, c'est que le composé n'est pas présent et la dissolution ammoniacale de l'amidon est purement physique.

L'action des alcalis sur l'amidon comporterait donc bien une phase toute différente d'une réaction chimique et, dans son ensemble, serait de nature physico-chimique.

VIII. — La phase physique du phénomène de dissolution suit la théorie de J. Perrin

Les résultats précédents relatifs à la potasse et à l'ammoniaque, donnent évidemment à penser que le phénomène étudié doit être rapporté à la grande différence de structure physique des deux alcalis. Nous savons, en effet, qu'à une concentration approximativement centinormale, la potasse est à peu près totalement dissociée en ions, tandis que l'ammoniaque n'y est que dans une proportion de 2 à 3 centièmes.

Pour vérifier cette manière de voir, les expériences suivantes ont été exécutées avec des solutions de divers alcalis ayant la même concentration en ions OH_- , et, par suite, à doses moléculaires très variables ; c'est ainsi que les deux bases minérales

employées, potasse et lithine, sont extrêmement dissociées : la baryte l'est un peu moins, ensuite, on a pris une série de bases organiques, avec l'ammoniaque ; les termes de cette dernière série ont été adoptés de telle sorte que les coefficients de dissociation d'OSTWALD, relatifs à chacun d'eux, soient bien espacés les uns des autres. Ils sont, d'après les mesures de BREDIG :

Pipéridine	0,001580	Monométhylamine . .	0,000500
Diéthylamine . . .	0,001260	Triméthylamine . . .	0,000074
Diméthylamine . . .	0,000740	Ammoniaque	0,000023

Ces nombres, qui sont les coefficients relatifs d'activité de chaque alcali dans les diverses réactions, ont été établis pour de grandes dilutions ; ils permettent, comme on le sait, de déterminer la concentration moléculaire correspondant à un taux commun, suffisamment petit, en ions OH_- , ainsi qu'on l'a fait dans les deux expériences suivantes pour des valeurs de 15/1000, et de 19,5/1000 de molécule-gramme d'ions OH_- par litre.

Alcalis	I. $\text{C}_{\text{OH}} = 0,015$ (en mol.-gr. par litre)	II $\text{C}_{\text{OH}} = 0,0195$ (en mol.-gr. par litre)
	concentration mol.	concentration mol.
Potasse	0,015	0,0195
Lithine	0,015	0,0195
Baryte	0,0165	0,02115
Pipéridine	0,098	0,204
Diéthylamine	0,195	0,314
Diméthylamine	0,319	1,175
Monométhylamine . . .	0,465	1,275

Dans ces deux tableaux, on n'a pu faire figurer, en vue d'expériences comparatives, la triméthylamine et l'ammoniaque, si peu dissociés, qu'il est impossible de réaliser pratiquement des solutions de ces alcalis, contenant les doses d'ions OH_- précédentes, actives relativement aux phénomènes étudiés. On a vérifié seulement, pour la triméthylamine, comme pour l'ammoniaque, son inactivité, à dose massive, sur le pouvoir rotatoire. Les solutions de ces divers alcalis qui devront contenir la même quantité d'amidon, sont donc à des concentra-

tions très diverses, et bien loin d'être chimiquement équivalentes ; mais les nombres représentés sont vérifiés expérimentalement pour une concentration commune en ions OH_- .

Leur action comparée a été essayée à deux points de vue différents : le pouvoir dissolvant exercé sur le colloïde, mesuré par un taux de filtration, et l'abaissement de pouvoir rotatoire sur l'amidon en solution parfaite.

1° *Pouvoir dissolvant.* — J'ai préparé, pour chacune des deux séries alcalines précédentes, des hydrosols à 3 gr. 245 d'amidon pour 100 cmc. de liquide et au taux d'alcalinité indiqué précédemment pour les bases énumérées. La filtration sur des membranes de collodion identiques m'a donné les taux d'amidon suivants de chaque filtrat, déduction faite du poids de sa matière minérale :

Alcalis	Série I Taux 0,0 des filtrats	Série II Taux 0/0 des filtrats
	gr.	gr.
Potasse	3,245	3,992
Lithine	3,227	4,011
Baryte	3,251	3,989
Pipéridine	3,262	3,987
Diéthylamine	3,209	3,978
Diméthylamine	3,198	4,061
Monométhylamine	3,273	4,017

En examinant ces deux suites de taux d'amidon dissous, on est frappé de la constance des nombres de chaque série ; les variations sont bien secondaires et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ; l'expérience nous conduit donc à cette conclusion :

A concentration égale en ions hydroxyle, les divers alcalis ont sur l'amidon colloïdal le même pouvoir dissolvant.

C'est une loi analogue à celle de HARDY et PERRIN, sur le pouvoir stabilisant de l'état colloïdal. Cette constatation va être complétée par les essais suivants :

2° *Abaissement du pouvoir rotatoire.* — J'ai préparé des solutions parfaites à 2 gr. 64 d'amidon 0/0, alcalinisées aux titres indiqués dans les séries I et II, et j'ai mesuré, pour chacune d'elles, la rotation polarimétrique (α_D), à 18°, en tube de cinq décimètres de longueur ; j'ai obtenu les valeurs suivantes :

Alcalis	Série I Rotation polarimétrique	Série II Rotation polarimétrique
Potasse	24°42'	24°26'
Lithine	24°40'	24°24'
Baryte	24°40'	24°28'
Pipéridine	24°44'	24°26'
Diéthylamine	24°39'	24°22'
Diméthylamine	24°42'	24°24'
Monométhylamine	24°40'	24°28'

L'échantillon témoin, au même titre en amidon, mais neutre, indique dans les mêmes conditions une rotation de 25°20'.

Pour chacune de ces deux séries, la lumière polarisée traverse un milieu contenant la même masse d'amidon et le même nombre d'ions OH⁻, accompagné d'un nombre très variable de molécules électriquement neutres : dans chaque série, la rotation est la même, à 3/1000 près. Le pouvoir rotatoire de 191°3, à l'état neutre, est abaissé, dans la série I, à 187°, et, dans la série II, à 184°3 ; nous pouvons ainsi résumer le résultat obtenu :

L'abaissement du pouvoir rotatoire de l'amidon en solution aqueuse alcaline est le même pour une même concentration en ions hydroxyle, quelle que soit la nature de la base.

Cet énoncé est symétrique de celui des pouvoirs dissolvants ; il contient un fait nouveau dans l'étude de l'amidon et de sa structure colloïdale, que nulle théorie actuelle ne peut expliquer.

IX. — Impossibilité d'une interprétation chimique exclusive.

Application de la théorie de J. Perrin

En somme, des solutions alcalines qui ont des concentrations moléculaires si divergentes variant, dans la série I, de 1 à 31, et dans la série II, de 1 à 65, ont toutes la même action dissolvante et le même effet optique, en présence de la même quantité d'amidon. Elles ont un seul caractère commun, celui de contenir le même taux d'ions OH⁻.

Dans une interprétation exclusivement chimique, l'égalité constatée du poids d'amidon dissous devrait correspondre à l'égalité du poids d'amidonate formé, ou mieux d'amidonate non dissocié ; par conséquent, les quantités des divers alcalis, fixés par le même poids d'amidon, doivent être chimiquement équivalentes ; nous verrons plus loin qu'il n'en est rien.

Supposons maintenant la variation optique liée uniquement à la formation d'amidonate ; vraisemblablement, ces divers sels n'ont pas le même pouvoir rotatoire spécifique, ni le même coefficient de dissociation hydrolytique ; néanmoins, la rotation polarimétrique totale est partout la même. Il y aurait donc compensation entre les grandeurs afférentes à ces deux propriétés, c'est-à-dire une proportionnalité inverse : jusqu'ici on n'a jamais rien prévu de semblable.

La conception purement chimique des faits établis paraît donc extrêmement compliquée ; une adaptation facile de la théorie physique de PERRIN les explique immédiatement :

D'abord, l'égalité d'abaissement du pouvoir rotatoire, en présence de quantités égales d'ions OH_- , révèle une égalité de l'action chimique correspondante. Suivant la théorie de J. PERRIN, l'effet des ions OH_- est d'augmenter la tension superficielle, de nature électrique, au contact des particules électronégatives d'amidon, par conséquent, de les segmenter en éléments de masse décroissante, cela jusqu'à amener le colloïde à un état stable de dissolution. On conçoit dès lors l'identité de l'action dissolvante pour une quantité constante d'agents actifs, les ions OH_- . Mais, pour expliquer le second effet, l'égalité du changement optique, sur la solution parfaite, il suffit de supposer que l'action stabilisante des ions OH_- , commencée sur le colloïde, et qu'on pouvait suivre, soit avec la membrane de collodion, soit avec l'ultra-microscope, se poursuit encore dans cette solution vraie, à grosses molécules d'amidon, où les caractères du colloïde ont disparu. Or, quand nous exprimons que l'amidon en solution, de formule schématique $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ a un pouvoir rotatoire de $191^\circ,5$, nous admettons que dans la solution chimiquement neutre, l'unité moléculaire optiquement active

est de l'amidon correspondant à une certaine valeur de n , nullement définie, d'ailleurs. Nous accordons ainsi à la neutralité chimique une importance qu'elle n'a pas, comme nous l'avons vu dans une démonstration précédente. Remarquons alors que ce complexe est lui-même disséquable sous la même action définie dans la théorie de J. PERRIN, ainsi que nous le prouvent les observations ultra-microscopiques précédentes; les nouveaux complexes seront donc caractérisés par une valeur moyenne plus petite, du facteur n . Mais, les éléments libérés ne sont plus ce que l'on convient d'appeler des complexes d'amidon; ce sont des agrégats nouveaux, de degrés plus petits de condensation, pouvant agir différemment sur la lumière polarisée, et la même action est devenue transformation chimique, au sens commun du mot; au reste, cette conception n'a rien de bien singulier dans sa signification chimique: les acides en effet, à température élevée, agissent de même pour désagréger l'amidon jusqu'au degré ultime, le glucose $C_6H_{12}O_6$; de même, le réactif biologique qu'est l'amylase, agit identiquement jusqu'au maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Nous allons retrouver dans la théorie de REYCHLER les mêmes conclusions, par une voie différente.

Dès lors, ce procès unique de dégradation, dans son ensemble, comprend deux phases apparemment distinctes et successives, la première, correspondant à la dissolution du colloïde, purement physique, et l'autre, d'aspect chimique, qui commence au moment où le pouvoir rotatoire varie dans la solution.

On comprend ainsi pourquoi l'ammoniaque ne donne naissance qu'au premier effet de dissolution: c'est que cet alcali est le moins dissocié de tous, et, malgré ses apports considérables, il n'introduit pas assez d'ions OH_- pour poursuivre cette désagrégation au delà du complexe $(C_6H_{10}O_5)_n$: aucun changement de pouvoir rotatoire ne peut alors être observé.

Remarquons enfin que l'attribution du pouvoir rotatoire est ici différente de celle qui se rapporterait à l'amidonate, composé chimique: cette grandeur physique appartient seulement au complexe $(C_6H_{10}O_5)_{n'}$, où (n') est plus petit que (n) de l'amidon, et varie en même temps que se poursuit la segmentation.

CHAPITRE III

L'ABSORPTION DES ALCALIS PAR L'AMIDON

I. — Préparation classique du produit d'absorption : il n'existe aucun composé chimique d'amidon et de potasse

Nous avons signalé, au cours de ces recherches, une absorption de potasse par le colloïde, corrélativement à sa dissolution. Par une assimilation sans réserve de l'amidon au sucre, on a attribué ce fait à la formation d'un composé chimique défini entre les deux substances présentes. Nous allons voir que cette identification est impossible. Le procédé usuel employé pour préparer un composé de sucre et de potasse consiste à le précipiter à température ordinaire, d'une solution aqueuse potassique, au moyen d'un grand excès d'alcool éthylique.

Ainsi ont été obtenus les lactosates et les maltosates (70), les saccharates (71), les dérivés de l'inuline (72).

Leur composition a été obtenue par l'analyse directe du précipité alcoolique qui donne des formules très simples du genre de $C_{12}H_{21}O_{11}K$. Une telle méthode analytique suppose évidemment que le précipité ne contient que le composé formé, sans excès de composants libres.

Or, il est bien certain que les sucraates, comme les alcoolates sont immédiatement détruits au contact de l'eau, dédoublés en leurs composants (73).

Par conséquent, la solution aqueuse de sucre et de potasse ne renferme pas la combinaison elle-même, mais les deux

substances libres. Puisque le précipité alcoolique extrait de cette solution a une composition chimique donnée, constante, malgré les proportions variables des deux éléments présents, c'est que l'insolubilisation par l'alcool fait disparaître la dissociation et précipite le sucrate pur séparé de tout excédent de potasse soluble, si on a pris soin de mettre un excès d'alcali. Nos connaissances sur le phénomène de dissociation sont, du reste, en parfait accord avec ce résultat : l'insolubilisation par l'alcool équivaut à une élimination totale de l'eau, à la suppression de l'agent dissociant. Effectivement, on obtient, par cette méthode des formules fixes très simples.

Dès lors, l'assimilation de l'amidon au sucre nécessite la vérification suivante : des volumes égaux de 20 cmc. d'une solution parfaite neutre, à 25 gr. 79 d'amidon par litre, sont alcalinisés par des doses croissantes de potasse et ramenés au même volume final, 25 cmc. Chaque mélange est reçu, goutte à goutte, dans un grand excès, toujours le même, de 250 cmc. d'alcool absolu, soumis à une agitation continuelle pendant la floculation.

Comme il est entendu que la précipitation fait disparaître la dissociation, tous les précipités alcooliques d'amidon et de potasse seront de l'amidonate de potasse non dissocié, de composition constante, sans excès d'amidon libre, si on a mis assez de potasse pour qu'il en reste dans le liquide surnageant ; on aura ainsi le produit pur chimiquement défini, insoluble et inaltérable dans l'alcool, comme les sucrales, auxquels on l'a assimilé.

Si, dans quelques essais, il n'y a pas assez de potasse, il n'en restera pas dans la solution alcoolique surnageante, et ce sera l'indice que dans ces essais la saturation aura été incomplète.

Voyons ce que nous indique l'expérience :

D'abord, le précipité constant, total, de 0 gr. 5158 d'amidon, pour 20 cmc. de solution, contient toujours de la potasse, en proportion fixe, indépendante de la durée de contact, quand on l'abandonne dans sa solution alcoolique d'origine ; mais on ne

peut le purifier par filtrations et lavages répétés dans l'alcool pur, sans qu'il ne cesse, pendant des mois, de livrer à celui-ci, renouvelé chaque jour, une certaine quantité d'alcali : on le voit, d'abord avec les indicateurs colorés, ensuite, par la variation de conductibilité électrique de l'alcool, avant et après contact.

Ce n'est pas là le cas des sucrates, qui dans des conditions semblables, restent inaltérés : parfois, une faible solubilité dans l'alcool entraîne peu à peu une partie du composé lui-même ; mais alors le sucre du sucrate est entraîné en même temps que l'alcali. Ici, bien au contraire, l'amidon reste fixe, insoluble ; seul, la potasse s'élimine, sans arrêt.

La seule mesure exacte de la potasse absorbée ne peut donc consister qu'à l'évaluer par différence, en dosant l'alcali resté dissous dans le liquide alcoolique submergeant.

Par ce procédé, j'ai obtenu, dans un essai pour lequel l'apport total de potasse est de 1 gr. 336, une fraction absorbée de 0 gr. 154. Puisque le précipité est obtenu en présence d'un excès de potasse et que, tout comme un sucrate, il n'est aucunement dissocié dans cet état solide, il est le composé chimique que nous cherchons. S'il en est bien ainsi, le même composé se formera à nouveau dans un essai à dose totale de 0 gr. 154 de potasse, par saturation exacte, laissant un liquide alcoolique chimiquement neutre ; l'expérience faite, le précipité ne retient plus alors que 0 gr. 0623 de potasse : la proportion de potasse absorbée est bien loin d'être complète ; elle n'est donc pas fixe, elle varie avec la quantité totale présente d'alcali. Ce mode d'absorption est en désaccord complet avec la formation connue de tous les sucrates, d'après les propriétés qu'on a coutume de leur attribuer.

Poursuivons cet essai type, en le répétant avec des doses totales variant sur une échelle très étendue ; les nombres obtenus, rapportés dans le présent tableau, sont groupés en colonnes qui représentent :

I la dose totale de potasse en grammes.

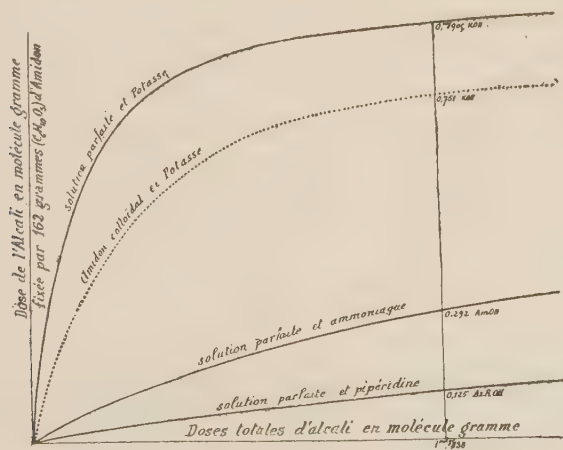
II la dose fixée par 0 gr. 5158 d'amidon (en grammes).

III la dose en molécules-grammes fixée par $C_6H_{10}O_5 = 162$ grammes d'amidon.

IV formule du composé hypothétique précipité.

I	II	III	IV
gr.	gr.	MG.	
3,287	0,469	0,946	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,946})^n$
2,575	0,460	0,905	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,905})^n$
1,712	0,455	0,882	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,882})^n$
1,336	0,454	0,868	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,868})^n$
0,956	0,4420	0,805	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,805})^n$
0,5598	0,4380	0,745	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,745})^n$
0,4950	0,0726	0,408	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,408})^n$
0,454	0,0628	0,352	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,352})^n$
0,4130	0,0585	0,329	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,329})^n$
0,0520	0,0349	0,4965	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,4965})^n$
0,0147	0,0091	0,0512	$(C^6H^{10}O^5, KOH_{0,0512})^n$

Si l'on porte en abscisses les doses totales de potasse en fractions de molécule-gramme, en ordonnées, les doses absorbées de la colonne III, on obtient la courbe hyperbolique ci-jointe, qui prouve que l'absorption de la potasse, jamais complète, croît d'une façon continue et de moins en moins avec la dose totale.



Selon MM. MAQUENNE et C. TANRET, c'est la preuve manifeste de l'existence d'un composé chimique défini dont la dissociation s'est accomplie suivant la loi d'action des masses,

Or, il est authentique que les sucres existent et sont dissociables dans l'eau. Cependant, dans les conditions où on les a toujours préparés et analysés à l'état pur, non dissociés dans l'alcool, nous n'aurions plus, l'amidonate, mais les produits de sa dissociation dans l'alcool. C'est là un résultat bien différent; et pour maintenir l'analogie avec les sucres, il faudrait supposer que l'amidonate est non-seulement dissociable dans l'eau, mais encore dans l'alcool absolu : or, il est bien convenu que les sucres ne montrent rien de semblable. Si donc on peut voir les sucres isolés et étudier leur dissociation aqueuse, on ne peut jamais séparer l'amidonate, car il est toujours dissocié aussi bien dans l'eau que dans l'alcool précipitant. Comment dès lors affirmer qu'il existe ? Pour cela, il faut, après l'assimilation, imaginer pour l'amidon des propriétés tout à fait différentes de celles des sucres; rien n'autorise cette superposition d'hypothèses, et la seule interprétation de l'expérience décrite qui soit conforme à l'analogie voulue de l'amidon avec les sucres reste la suivante : à toute quantité totale d'alcali, quelle qu'elle soit, correspond un composé chimique d'amidon et de potasse, insoluble dans l'alcool, non dissocié, défini par chaque point de la courbe présente. Puisqu'il y a une infinité de ces points, il y a une infinité de ces composés chimiques. Une telle conclusion est en contradiction évidente avec les lois fondamentales (proportions définies et proportions multiples). Elle est à rejeter complètement et l'essai d'assimilation de l'amidon aux sucres montre qu'il *n'existe aucun composé chimique d'amidon et de potasse.*

II — La théorie chimique de l'adsorption de Reichler. Démonstration nouvelle de la non-existence d'un composé chimique d'amidon et de potasse.

En l'absence de toute possibilité d'identifier un amidonate de potasse par le procédé applicable aux sucres, la preuve

d'existence d'un composé chimique d'adsorption, dissociable dans l'alcool, suivant la loi des équilibres chimiques, peut-elle être dégagée des nombres successifs de l'expérience précédente ?

Cette question est traitée dans une théorie de l'adsorption, que M. REYCHLER a exposée dans une série de publications récentes.

Cette théorie s'appuie sur les hypothèses suivantes : l'auteur « considère la substance d'un colloïde comme munie d'un très grand nombre de centres d'affinités individuellement actifs, régulièrement distribués sur sa surface. Ainsi, les granules d'hydroxyde ferrique sont des ensembles $m\text{Fe}(\text{OH})_3 - n\text{H}_2\text{O}$, portant des centres OH libres ou des affinités virtuelles $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ qui se réactivent par hydratation ; les granules d'amidon portent superficiellement des centres faiblement acides, salifiables par un certain maximum de potasse ». Par suite, M. REYCHLER « localise les transpositions de l'équilibre au sein même des complexes colloïdaux ». Les concentrations en molécules-milligrammes relatives à l'équilibre amidon-potasse sont dès lors les suivantes :

1° Celle de la base, fixée par le poids d'amidon précipité, autrement dit de l'amidonate non dissocié ;

2° Celle des acidités restées disponibles, ou de l'amidon (acide amidonique), libre, évaluée en molécule-milligramme de $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = 162$;

3° Celle de la potasse non combinée, au contact superficiel du colloïde.

M. REYCHLER conçoit fort bien que sa théorie chimique n'explique pas tout le phénomène d'adsorption quand il dit que cette concentration en potasse libre peut ne pas être égale à celle du liquide filtrable, mais en être un multiple constant. C'est laisser la porte ouverte à l'admission « de phénomènes d'adhésion, de dissolution, etc., pouvant, selon l'auteur, superposer leurs effets à celui de l'adsorption chimique ».

Les vérifications de M. REYCHLER (67) ont porté sur les expériences de M. BILTZ (68) concernant l'adsorption de l'acide

arsénieux par l'hydroxyde ferrique, sur celles de M. FREUNDLICH (69) pour l'adsorption des acides organiques par le charbon de sang, et sur les miennes (74), dans la fixation des alcalis par l'amidon. Effectivement, elles donnent des constantes d'équilibre constituant une référence pour la théorie de l'auteur.

En ce qui concerne l'amidon, M. REYCHLER, ayant évidemment remarqué que les formules de la colonne IV du tableau précédent semblent avoir pour limite $(C_6H_{10}O_5.KOH)_n$ quand la concentration en potasse augmente indéfiniment, fait cette nouvelle hypothèse « que chaque groupement $C_6H_{10}O_5$ peut former alcoolate avec une seule molécule de potasse », ce qu'il traduit par la réaction type :



Les conditions de l'équilibre sont celles de l'hydrosol d'un sel, composé d'un acide faible et d'une base forte :

$$(\text{concentration en sel}) \times (\text{eau}) = c^{tc} \times (\text{concentration amidon libre}) \times (\text{concentration base libre}).$$

Calculant en molécules-milligrammes, dans chaque essai, les quantités totales a mesurées de potasse, x de potasse absorbée par les 3,184 milli-molécules-grammes du corps $C_6H_{10}O_5$ (soit le poids constant de 0 gr. 5158 d'amidon), on devra vérifier l'égalité précédente par la relation indiquée ci-dessous, où v indique le volume constant des solutions :

$$\text{eau} \times \frac{x}{v} = c^{tc} \times \frac{3,184 - x}{v} \times \frac{a - x}{v}.$$

Faisant régulièrement rentrer dans la constante le volume v et la quantité d'eau, on doit constater, pour a et x de tous les essais, que $\frac{x}{(3,184 - x)(a - x)}$ est une quantité constante. On obtient ainsi le tableau suivant, que M. REYCHLER a établi en transformant celui de mon expérience précédente.

Base employée a	Base adsorbée x	$a - x$	$\frac{x}{(3,184 - x)(a - x)}$
58,53	3,01	55,52	0,31
45,85	2,85	43,00	(0,20)

30,48	2,76	27,72	0,24
23,79	2,74	21,05	0,29
17,02	2,53	14,49	0,27
9,97	2,46	7,51	(0,45)
3,47	1,29	2,18	0,31
2,74	1,42	1,62	0,33
2,012	1,042	0,97	(0,50)
0,926	0,621	0,305	(0,79)
0,262	0,162	0,100	(0,53)

Les nombres de la dernière colonne, sauf ceux mis entre parenthèse, donnent une vérification de la théorie. Si les derniers, qui s'en écartent, doivent être suspects, selon M. REYCHLER, d'erreur expérimentale, la cause en serait au volume nécessairement restreint de solution parfaite employé dans chaque essai ; mais cette condition défavorable a été imposée par le débit relativement faible des filtrations sur membranes et aussi par la nécessité de faire toutes les précipitations sur le liquide d'un seul lot.

M. BILTZ (75) oppose à la théorie de REYCHLER qu'elle s'appuie sur une application forcée de la loi des masses ; l'adsorption d'une substance dissoute par une matière colloïdale ne s'accomplit pas dans un milieu homogène ; on sait que pour appliquer à un tel système hétérogène la loi des équilibres, il faut remplacer la vraie concentration en matière soluble par une constante (76). M. REYCHLER passe sur ce principe en faisant rentrer dans l'équation de GULDBERG et WAAGE la concentration réelle du colloïde ; il admet donc que la matière adsorbante et la couche de solution infiniment voisine forment milieu homogène. Cette hypothèse est-elle justifiable ? En tout cas, la question ne se pose nullement pour l'amidon de l'expérience présente, qui est en solution parfaite, et en admettant la vérification de M. REYCHLER, elle ne porte pas ici sur un colloïde ; par conséquent, puisque le milieu est homogène, aucune hypothèse spéciale n'est alors à formuler ; l'application rigoureuse, pure et simple, de la loi d'action des masses, selon la vérification qui précède, nous donne comme réellement démontrée la réaction (1) développée par l'auteur (76).

Or, ce résultat serait très intéressant ; il nous démontrerait à nouveau qu'il n'existe aucun composé chimique d'amidon et de potasse.

En effet, le groupement $C_6H_{10}O_5$ de la réaction (1) n'est pas l'amidon ; celui-ci a pour formule $(C_6H_{10}O_5)_n$; ce n'est pas là une distinction vaine. Appliquons, en effet, la loi des équilibres en milieu homogène à la vraie molécule d'amidon $(C_6H_{10}O_5)_n$, en admettant avec M. REYCHLER, selon les formules du tableau précédent, que chaque groupement $C_6H_{10}O_5$ semble réagir sur une molécule KOH, on aura la réaction chimique suivante, différente moléculairement de la réaction (1) :



La potasse réagit ici par n molécules sur une seule molécule d'amidon pour donner une molécule d'amidonate de potasse : c'est la vraie réaction que peut admettre une théorie chimique ; or, pour lui appliquer la loi d'action des masses, il faut élever la concentration de la potasse à la $n^{\text{ème}}$ puissance, dans l'équation d'équilibre.

Rapportée avec les mêmes lettres que dans l'application précédente, celle-ci se formule alors par

$$x = c^{10} \times (3,184 - x)(a - x)^n.$$

Si la vérification de cette constante est possible, nous aurons prouvé sans conteste l'existence de l'amidonate de potasse ; la valeur de n satisfaisant à cette équation serait même le degré de condensation du groupement $C_6H_{10}O_5$ de la formule de l'amidon.

Mais on peut donner à n n'importe quelle valeur autre que 1, on constate que la constante ne se vérifie nullement. Si on fait $n = 1$ on a, comme on l'a vu, la vérification de M. REYCHLER : il est donc bien évident que ce n'est pas cette dernière réaction (2) qui s'effectue ; c'est bien seulement celle de M. REYCHLER :



dans laquelle l'unité moléculaire active n'est aucunement l'amidon $(C_6H_{10}O_5)_n$, mais le groupement élémentaire $C_6H_{10}O_5$.

Celui-ci existe donc dans la solution potassique d'amidon comme unité de réaction. Nous sommes cependant bien partis d'une solution d'amidon qui ne contenait que des complexes $(C_6H_{10}O_5)_n$, comme l'a prouvé l'abaissement cryoscopique nul du liquide pur.

Cependant, l'application directe de la loi de mécanique chimique, sans aucune hypothèse, nous indique que dans le liquide alcalin, il y a des molécules $C_6H_9O_5$; c'est donc que l'apport de potasse les y fait naître. La potasse, ou plus précisément les ions OH_- ont effectué cette désagrégation réversible du complexe d'amidon.

A quel individu chimique correspondrait le groupement élémentaire formé : le fait qu'aucun pouvoir réducteur n'apparaît dans la solution alcaline indiquerait qu'il ne contient pas de fonction aldéhydique ou cétonique.

L'application pure et simple de la loi des équilibres nous amène donc aux déductions suivantes :

1° Il n'existe aucun composé chimique d'amidon ou de potasse ;

2° La potasse provoque une désagrégation de la molécule d'amidon en éléments moléculaires plus simples ;

3° Il peut exister une réaction d'absorption de l'alcali par le produit de désagrégation du complexe d'amidon.

D'ailleurs, la conception présente d'un amidonate de potasse qui, pour $n = 200$, serait, d'après les expériences précédentes, $(C_6H_9O_5K)_{200}$, n'a pas un sens chimique bien précis : comment envisager, en effet, que l'amidon, qui jusqu'ici ne nous a révélé que des fonctions chimiques bien peu actives, accuserait dans cette formation hypothétique 200 substitutions de molécules de potasse dans une seule molécule d'amidon, à la température ordinaire ?

La conclusion à laquelle nous sommes amené est la même que celle où nous a conduit l'assimilation de l'amidon aux sucres ; elle nous apporte en plus cette notion de la désagrégation continue de la molécule complexe d'amidon, comme le conçoit M. REYCHLER, analogue à celle du colloïde ferrique

$m\text{Fe}(\text{OH})_3 \sim n(\text{H}_2\text{O})$ par un acide, donnant des molécules simples de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que celui-ci peut salifier.

L'étude de l'action des ions OH_- nous avait déjà conduit vers la même représentation du phénomène.

III. — L'absorption de l'alcali varie avec l'état physique de l'amidon

J'ai répété sur l'hydrosol total l'expérience de précipitations alcooliques déjà décrite à propos de la solution parfaite ; la même technique conduit à déterminer les doses de potasse absorbées correspondantes aux doses variables ajoutées au colloïde : j'ai obtenu ainsi les éléments de la courbe tracée en pointillée sur la figure précédente, et qui est située entièrement au-dessous de la première. La signification générale de ce résultat peut être résumée en ce que, à dose égale d'amidon, l'hydrosol absorbe moins que la solution vraie, en présence de la même quantité d'alcali.

La potasse, à teneur élevée, a donc enlevé à l'hydrosol ses caractères de structure colloïdale ; cependant, malgré une apparence identique à celle de la solution parfaite, il subsiste une différence dans la quantité d'alcali fixée. Dans l'hypothèse d'un phénomène purement chimique, la dissociation, aqueuse ou alcoolique, de l'amidonate, ne serait-elle pas la même pour l'amidon colloïdal ou l'amidon dissous ? Ou bien, existerait-il deux amidonates correspondant chacun à l'un des deux états physiques primitifs ? Rien de semblable ne peut exister pour les sucres ; que l'on dissolve des cristaux de saccharose dans une solution potassique, ou qu'on les dissolve dans l'eau pure afin d'ajouter l'alcali à la solution sucrée préalablement formée, homogène, la précipitation alcoolique donne évidemment le même saccharate.

Par conséquent, il y a bien ici quelque chose de particulier à

l'amidon que rien ne peut assimiler aux sucres : la théorie de REYCHLER (60) constate le fait, le schématise par un nouveau coefficient d'affinité, et passe outre, sans tentative d'explication.

Si nous nous rappelons que cette absorption est un phénomène lié quantitativement à la grandeur de la surface de la matière absorbante, il est bien évident que là où cette surface est plus grande, à poids égal d'amidon, il y aura une action plus profonde, plus complète : c'est précisément ce que l'expérience démontre.

IV. — Action comparée des divers alcalis

On a vu à propos de l'action des ions OH_- qu'il n'existe aucune différence spécifique entre une base minérale, telle que la potasse, et une base organique. Cependant, si nous suivons M. REYCHLER, il faudrait voir dans le cas de la potasse, une réaction d'alcoolate, et dans celui de l'ammoniaque et des bases organiques, une formation d'osamine. On ne peut cependant s'y tromper ; quand, selon LOBAY DE BRUYN, on prépare une osamine par mélange de sucre et d'ammoniaque, on n'observe aucune variation immédiate ; la formation d'osamine est progressive, exige une durée d'une quinzaine de jours, pendant laquelle le liquide brunit peu à peu.

Avec l'amidon, au contraire, il s'agit toujours d'une modification immédiate et définitive ; la solution du mélange conserve avec le temps des propriétés invariables (rotation polarimétrique, couleur, viscosité) ; aucun changement progressif ne s'observe ultérieurement, à partir de celui qui a été instantané.

Nulle distinction, par suite, ne nous apparaît, et nous sommes obligés, de conclure à l'unité d'action de toutes les bases, suivant le mécanisme représenté à propos de la potasse. Si, par exemple, nous répétons, sur l'ammoniaque et sur la pipéridine, la série d'essais de précipitations alcooliques déjà exécutées

pour la potasse sur la solution parfaite, nous obtenons les courbes d'absorption de ces deux bases (figure précédente) : on voit ainsi que leur fixation est toujours très faible par rapport à celle de la potasse. Autrement dit, à égale concentration moléculaire, ces bases étant beaucoup moins dissociées en ions que la potasse, leur travail de désagrégation de l'amidon, et par suite leur absorption, suivent la même loi de décroissance ; ces résultats rentrent tous avec les précédents dans un cadre unique.

L'expérience suivante confirme bien cette manière de voir : nous avons mesuré les conductivités, à 25°, des solutions alcalines contenant toutes 19,5/1000 d'ions-grammes par litre, correspondant aux concentrations moléculaires très variables que nous avons rapportées précédemment.

Ces mesures ont été faites d'une part, sur les solutions pures, de l'autre, sur des solutions parfaites d'amidon à 2 gr. 64 0/0 de même titre en alcali ; les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-contre.

On voit ainsi que pour toutes ces doses moléculaires, si variables, ayant, comme nous l'avons vu, le même effet dissolvant et le même abaissement du pouvoir rotatoire, la présence de l'amidon ne change pas l'ordre de grandeur de la conductivité, ou de la concentration ionique. Régulièrement, nous observons un abaissement de chacune d'elles, sous l'influence de l'amidon, maximum pour les bases fortes, d'autant plus faible que la base est plus faible, c'est-à-dire moins dissociée en ions, alors que sa concentration moléculaire est de plus en plus élevée.

Cette observation commune, sans aucun cas d'exception, fournit encore une preuve de la non-existence d'amidonates en dissociation aqueuse.

Si nous prenons, par exemple, le cas des composés formés dans des solutions d'amines, de concentrations très diverses, leurs degrés de dissociation hydrolytique doivent être très différents, ainsi que leurs dissociations ioniques. Il n'y a aucune raison pour que, dans certaines solutions, il n'y ait pas un

	Concentra- tions en millimolécules- grammes d'alcali	Conductivités		Différences des 2 conductivités	Coefficient de dissociation ionique de la solution aqueuse en millièmes
		Eau alcali	Amidon alcali		
Potasse	19,5	$4,825 \times 10^{-3}$	$2,31 \times 10^{-3}$	$2,515 \times 10^{-3}$	1000
Lithine	19,5	$4,275 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,545 \times 10^{-3}$	1000
Baryte	21,15	$4,805 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-3}$	$2,425 \times 10^{-3}$	930
Pipéridine	204,0	$4,26 \times 10^{-3}$	$3,229 \times 10^{-3}$	$1,031 \times 10^{-3}$	96,6
Diéthylamine	514,0	$4,22 \times 10^{-3}$	$3,286 \times 10^{-3}$	$0,934 \times 10^{-3}$	37,9
Diméthylamine	1175,0	$4,497 \times 10^{-3}$	$3,908 \times 10^{-3}$	$0,589 \times 10^{-3}$	16,52
Monométhylamine	1275,0	$4,625 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-3}$	$0,545 \times 10^{-3}$	15,28

accroissement du nombre des ions par suite de la formation saline, d'où une élévation de la conductivité, comme cela a lieu pour un grand nombre de sels, dont la base est excessivement peu dissociée ; cependant, l'expérience indique régulièrement un abaissement, qu'il s'agisse d'une base minérale ou d'une base organique, et quelles que soient les concentrations moléculaires. On conçoit aisément cette apparence constante du phénomène d'absorption, qui diminue toujours, soit le nombre d'ions libres, soit la mobilité de ceux qui se fixent aux agrégats moléculaires peu mobiles d'amidon.

L'abaissement est beaucoup plus grand dans le cas de la potasse, la lithine, puis le baryte ; il devient de plus en plus faible au fur et à mesure que la concentration moléculaire en alcali organique augmente ; la cause en est fort simple : aux doses très faibles des bases minérales, la dissociation en ions est complète ; l'absorption équivant alors à une perte en ions que rien ne peut compenser dans le liquide, ce qui abaisse au maximum la conductivité. Au contraire, pour les amines, la dissociation en ions, nous le voyons, est relativement faible (colonne IV) ; comme il y a dans ces solutions un grand excès de molécules électriquement neutres, la disparition des ions absorbés du milieu dissolvant est immédiatement compensée par une dissociation nouvelle des molécules neutres, ce qui relève la conductivité d'autant plus que la dose moléculaire est plus élevée, et atténue davantage la différence. Rien non plus dans ces faits ne justifie l'existence des amidonates et toutes leurs apparences vérifient bien notre théorie physicochimique.

V. — Remarques sur le caractère chimique de la réaction d'absorption

Nous avons déduit de la théorie de REYCHLER que le produit de désintégration de la molécule d'amidon forme avec la potasse un composé d'absorption. La réaction qui lui donne naissance,

suivant M. REYCHLER (60), est de nature chimique, car elle obéit à la loi d'action des masses actives : l'argument, à lui seul, n'est peut être pas suffisant pour affirmer un tel caractère strictement chimique.

D'abord, la loi de GULDBERG et WAAGE est une loi générale qui n'est pas uniquement applicable aux réactions chimiques :

Ainsi, elle détermine les états d'équilibre dans les phénomènes de dissolution, de volatilisation, de cristallisation. En outre, OSTWALD (77) en a présenté une vérification classique, des plus intéressantes, dans la dissociation ionique des molécules d'un électrolyte en dissolution. On peut encore rappeler que la désagrégation d'un corps radio-actif (78) est régie par cette loi fondamentale. Il ne s'agit, cependant, dans ces divers exemples, que de transformations purement physiques.

On sait, d'autre part, qu'il existe des combinaisons dites chimiques, dans lesquelles la variation d'énergie chimique n'est guère apparente : tels sont certains hydrates d'oxydes et de sels métalliques. Ainsi, par exemple, le fait que du sulfate de calcium, associé à deux molécules d'eau, affecte dans la gypse la structure cristalline, est-il l'indice d'une combinaison chimique des deux corps en présence, au même titre que l'hydrate d'oxyde de magnésium dans la brucite cristallisée ?

Les spectres d'absorption donnés par ces deux cristaux montrent une différence capitale : celui du gypse, offre dans l'infrarouge les cinq bandes d'absorption de l'eau pure : par contre, il n'y a aucune trace de celles-ci dans le spectre de la brucite, pour laquelle l'eau est incontestablement combinée.

Par conséquent, dans un hydrate, l'eau peut avoir perdu son individualité chimique, mais il peut aussi l'avoir conservée, même sans que les deux substances associées dans le cristal soient isomorphes. Si l'on veut qu'il y ait là un composé chimiquement défini, c'est que la combinaison chimique n'est pas rigoureusement ce que nous enseigne la vieille définition classique, un changement matériel dans lequel disparaît toute propriété spécifique de chaque composant : ici, une propriété de l'un d'eux, l'eau, subsiste intégralement, et cela quelle que soit évi-

demment la dimension du cristal; elle existe donc jusque dans son élément moléculaire, qui est une véritable association de deux espèces de molécules simplement juxtaposées, et restant individuellement distinctes.

Cette conception s'accorde bien avec les observations suivantes de M. J. PERRIN (79). Si des molécules d'hydrates existent en solution, il faut que les ions formés par rupture de ces molécules se partagent l'eau qu'elles contiennent; il devrait donc exister des hydrates d'ions; en étudiant le rapport des vitesses de deux ions monovalents, par rapport aux molécules neutres, M. J. PERRIN démontre précisément que le nombre de molécules d'eau charriées par chaque ion est nul. Il n'y a donc pas d'hydrates d'ions, ce qui crée, selon l'auteur, une forte présomption pour qu'il n'y ait pas de molécules d'hydrates, au sens strictement chimique de ce mot. Et M. J. PERRIN représente alors les hydrates cristallisés comme des empilements réguliers de molécules contenant forcément, par suite de la structure triplement périodique du cristal, un nombre entier et petit de molécules du dissolvant pour un nombre entier et petit de molécules de corps dissous.

Suivant M. J. PERRIN (80), à cette catégorie de pseudo-composés, particulièrement instables, ne donnant pas de composés de substitution, se rattacheraient vraisemblablement les alcoolates. Il est évident que les sucates alcalins et alcalino-terreux, qui sont des alcoolates, provenant même de fonctions alcooliques peu actives, qui sont stables au contact de l'alcool éthylique, et détruits immédiatement par l'eau, sont à ranger dans ce groupe spécial de pseudo-composés: si, par exemple, nous relevons ici les glucosates de calcium, considérés comme des mieux définis dans cette catégorie (81), on peut citer les formules $C_6H_{12}O_6, CaO$; $(C_6H_{12}O_6)_2 (CaO)_3 + 2H_2O$; $(C_6H_{12}O_6)_4 (CaO)_3 + 4H_2O$.

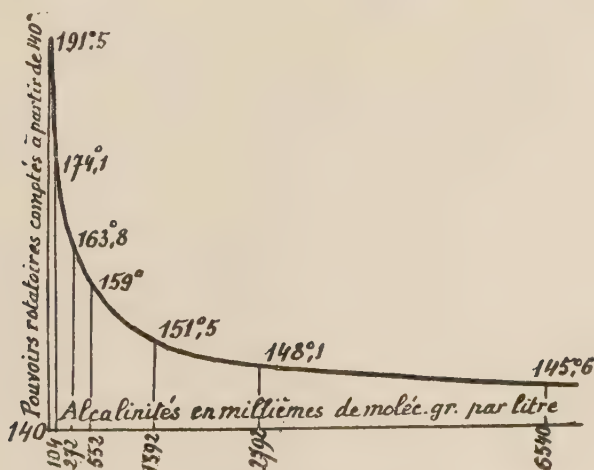
L'examen de ces formules suggère difficilement l'idée que les trois composants $C_6H_{12}O_6$, CaO et H_2O ont des valences disponibles aussi variées. On en dirait de même des sucates de sels, du type du glucose-chlorure de sodium $(C_6H_{12}O_6)_2 (NaCl) + H_2O$: on peut vraiment se demander quelle énergie chimique dis-

ponible provoque de semblables combinaisons d'un tel sel.

En ce qui concerne les composés d'absorption formés avec le produit de désagrégation de l'amidon, leur authenticité rigoureusement chimique apparaît encore plus incertaine, si l'on remarque que leur instabilité se manifeste, non seulement au contact de l'eau, comme les sucrates, mais encore de l'alcool, dans lequel ils sont à l'état solide, insoluble, et où ils abandonnent cependant sans limite une fraction de leur composant minéral.

VI. — Variation continue du pouvoir rotatoire de l'amidon en solution parfaite avec la concentration en alcali

On a vu précédemment que le pouvoir rotatoire de l'amidon était abaissé au contact de la potasse. Nous avons ainsi déterminé pour des solutions, à taux constant en amidon, et croissant en potasse, à température constante, ce pouvoir rotatoire spécifique variable. L'expérience a donné une suite de valeurs de cette grandeur physique rapportée à la concentration en



potasse et la courbe ci-jointe, reliant ces deux quantités variables, présente une forme hyperbolique et une limite de pou-

voir rotatoire de 141° , inaccessible d'ailleurs à l'expérience, comme dans toute transformation incomplète, figurée par une courbe à branche infinie; cette limite est sensiblement la constante optique du maltose en solution extrêmement étendue.

On sait d'ailleurs que, lorsque l'amidon subit l'action désagrégeante de la diastase du malt, la variation de son pouvoir rotatoire tend vers la même valeur, par suite de la formation du maltose.

S'il est bien évident que le pouvoir rotatoire d'une substance ne suffit pas à l'identifier, nous savons aussi que la dislocation diastasique de l'amidon, seule substance dont il est ici question, donne essentiellement naissance au maltose.

Or, nous avons démontré que les complexes d'amidon subissent, au contact de l'alcali, une désagrégation interne, progressive, et que dans le cours de celle-ci, la variation du pouvoir rotatoire a pour limite théorique la valeur du maltose: cette coïncidence établit une présomption pour rapprocher un processus de l'autre; elle ne signifie pas que l'on puisse préparer du maltose avec l'amidon, au moyen de la potasse; en son véritable sens, il s'agit d'une désagrégation moléculaire incomplète, qui aboutit à des complexes $(C_6H_{10}O_5)_p$, dans lesquels p est beaucoup plus petit que le coefficient n du complexe amidon, et dont la désagrégation complète, impossible à réaliser expérimentalement, puisque le dernier pouvoir rotatoire obtenu a été $145^\circ 6$, serait le maltose. Quant à l'hypothèse d'envisager le maltose comme noyau générateur de l'amidon, elle a été déjà formulée, comme conséquence de l'hydrolyse diastasique du malt; EMILE DUCLAUX lui a donné comme base la réversibilité possible de la transformation de l'amidon en maltose; M. MAQUENNE l'a implicitement exprimée en représentant cet hydrate de carbone comme uniquement formé de *maltosanes*; enfin J. DUCLAUX l'a reprise, dans une publication récente (82).

QUATRIÈME PARTIE

ACTION DE DIVERS SELS ET SUBSTANCES ORGANIQUES SUR L'AMIDON COLLOIDAL

Caractères généraux. — Sous ce titre unique, j'ai groupé quelques observations préliminaires qui soulèveront certains problèmes dont la résolution n'a été qu'abordée dans le présent travail; ce chapitre restera donc fort incomplet.

J'ai constaté d'abord que tout coagulum, formé au contact d'un sel ou d'une matière organique, s'y développe suivant le processus invariable décrit dans la gélification spontanée; il présente ainsi la propriété de réversibilité, se dissolvant par une élévation de température et reprenant ensuite avec la même vitesse une marche régressive, toujours identique, vers la forme solide. Je n'ai jamais trouvé ni un sel, ni une substance organique, déterminant, à quelque dose que ce soit, un changement irréversible; la réversibilité reste donc ici le caractère essentiel, incompatible, nous l'avons vu, avec certaines conceptions issues de l'étude des colloïdes minéraux, comme la théorie de la coagulation de J. DUCLAUX.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES SELS

I. — Effets coagulants, effets dissolvants

J'ai cherché, dans ces essais, si les sels se comportaient, comme l'indique la théorie de J. PERRIN, relative à l'effet de la valance des ions. L'amidon colloïdal, coagulé par les acides, ou par les ions H_+ , dissous par les alcalis, soit par les ions OH_- , et dont les granules sont transportés dans un champ électrique vers l'anode, représente conventionnellement un colloïde électro-négatif. Les ions positifs comme ceux des métaux, devront être, par conséquent, des coagulants, d'une activité croissante avec leur valence. Les ions négatifs, même polyvalents, devront avoir une influence nulle sur la gélification en milieu acide.

Quelles sont les indications fournies par l'amidon à concentration constante, en présence de sels pris à l'état cristallisé, de pureté maxima ?

Dans la catégorie des accélérateurs, nous trouvons les suivants : sulfates de potassium, sodium, argent, magnésium, manganèse, nickel, zinc, ferreux, ferrique.

Phosphates monosodique, monocalcique, disodique.

Ferrocyanure, ferri cyanure de potassium.

Les sels essayés qui retardent la gélification se groupent comme il suit :

Chlorures de calcium, de baryum, de sodium, potassium, manganèse, ferreux.

Nitrates de potassium, baryum, calcium.

Carbonates de sodium, potassium, phosphate trisodique, acétate de sodium.

Ces essais n'ont qu'une valeur qualitative, comme toutes les expériences de coagulation qui ont été entreprises, du reste, sur les autres colloïdes ; nous n'avons pas utilisé, dans ce premier examen, la méthode précise instituée dans les recherches précédentes, consistant à mesurer les concentrations des filtrats, séparés pour chaque échantillon, après un temps de gélification identique.

Nous avons effectué un simple classement des opacités des divers gels par rapport à un échantillon neutre, dans des tubes de même diamètre, ce qui suffit pour établir ces deux séries de sels.

Comme on peut le voir, les apparences de la gélification ne montrent pas un effet très marqué de la valence de l'ion positif ; ainsi, l'ion trivalent $\text{Fe}_{+3}^{\text{iii}}$ du sulfate ferrique, à la dose employée, manifeste une certaine activité coagulante ; mais celle de l'ion monovalent Na_+ , dans le sulfate de sodium, est du même ordre, avec ceux des métaux bivalents. La comparaison des deux séries de sels indique une autre influence : le sulfate de sodium est un coagulant très actif ; mais le chlorure de sodium est aussi manifestement antagoniste de la gélification, car il solubilise peu à peu l'hydrosol. L'effet de l'ion calcium, comme chlorure retardateur très puissant de la gélification est encore plus marqué, quoique le calcium agisse, d'une façon générale, comme un coagulant. L'ion négatif Cl_- a donc, pour les chlorures essayés ici, une action dominant celle de l'ion coagulateur positif, même bivalent. Par contre, tous les sulfates essayés sont coagulants quel que soit le métal. En outre, les ions FeCy_6 , tétravalent, et FeCy_{12} , hexavalent, qui devraient, sinon retarder, du moins n'avoir aucune influence, sont des accélérateurs très actifs de la gélification, même

employée à faible dose, à l'état de ferrocyanure et ferricyanure de potassium, en sels très purs, bien cristallisés. L'ion coagulant K_3 paraît avoir ici une action plus énergique que dans les sels précédents.

Bref, le même ion métallique n'a pas une action coagulante spécifique ; tantôt il coagule, tantôt il stabilise ; tout dépend de l'ion négatif ; tous les sulfates essayés ont été des agents coagulants, tandis que les chlorures, les nitrates, sont des stabilisants.

La valence de l'ion négatif, qui devrait être à peu près indifférente pour ce colloïde négatif, a ici une influence, sinon plus, du moins aussi importante que celle du métal de chaque sel.

Quelle serait l'interprétation des faits observés ? Y a-t-il, à côté d'un changement physique, des réactions chimiques particulières qui masquent une loi générale. Mais, du côté de la gélification, le changement est toujours réversible ; cette réaction serait donc réversible : nous ne trouvons aucun appui, en chimie générale, à cette conception.

II. — Effets des sels sur le pouvoir rotatoire

On peut rappeler, à ce propos, un rapport de faits déjà constaté : un agent coagulant, l'acide, ne modifie pas le pouvoir rotatoire et n'adhère pas au colloïde ; un agent dissolvant, l'alcali, abaisse le pouvoir rotatoire et est absorbé par le colloïde.

Une connexité analogue existerait-elle dans l'action des sels ? Dans cette première étude, je n'ai pas entrepris d'expériences d'absorption ; mais j'ai recherché s'il existait une influence des sels énumérés sur le pouvoir rotatoire ; voici, résumés les résultats obtenus :

Pour tous les sels accélérateurs de la coagulation, sans aucune exception, la rotation polarimétrique est restée celle de

l'essai témoin en milieu aqueux pur, neutre, à même concentration en amidon, sans aucune variation. Quant aux sels stabilisateurs, ils peuvent modifier, en l'abaissant, le pouvoir rotatoire; ainsi, pour une concentration constante en amidon, donnant, à l'état pur, une rotation, en tube de 5 décimètres, égale à $25^{\circ}18'$, on a obtenu à la même température, pour les chlorures de sodium, de baryum, le nitrate de baryum, le carbonate de sodium, le phosphate trisodique, des rotations variant de $24^{\circ}40'$ à 25° , très nettement inférieures à celle du milieu pur et pour des concentrations salines voisines de la solution normale.

Ce résultat ne correspond à aucune notion intuitive; ainsi, il n'est pas évident *a priori* qu'un sel coagulant soit sans action sur le pouvoir rotatoire de l'amidon, alors que la constatation inverse est possible pour un sel dissolvant.

III. — Analogies de l'action des sels avec celle des acides et des bases

Il y a dans cette relation de propriétés une similitude frappante avec celle que nous avons dégagée à propos des acides et des bases; elle invite à se demander si l'effet de la valence croissante des ions n'est pas causée par une dissociation hydrolytique, croissante, des solutions aqueuses de leurs sels, ce qui ferait rentrer leur action dans celle des ions H_+ et OH_- .

Sans doute, la manière d'être du chlorure de sodium, parmi les autres sels stabilisants, modificateurs du pouvoir rotatoire, pourrait facilement éveiller l'idée d'une analogie entre un amidonate de chlorure de sodium et les prétendus sucrates de ce sel. Dans cette interprétation, il faudrait aussi comprendre les amidonates de chlorure de baryum, de nitrate de baryum, de carbonate de soude, de phosphate trisodique, etc. Mais quelles sont donc les valences qui dans ces molécules salines pourraient être saturées par quelque valence libre de l'hydrate

de carbone ? Pourquoi, en outre, le chlorure de sodium stabilisant a-t-il quelqu'une de ces valences disponible, alors que le sulfate de sodium, coagulateur, n'en disposerait aucunement ?

Ce qui est bien évident, c'est l'analogie qui apparaît entre les sels coagulants et les acides, entre les sels stabilisants et les bases. Elle ne peut d'ailleurs étonner pour certains d'entre eux ; si le sulfate de zinc, le phosphate monosodique, sont rangés dans les coagulateurs, si, d'autre part, le carbonate de sodium, le phosphate trisodique, sont des dissolvants, nous savons bien que leurs solutions aqueuses sont nettement hydrolysées, les premiers, avec une réaction acide, les seconds, avec une réaction alcaline. Nous comprenons moins pourquoi les sulfates des métaux alcalins et alcalino-terreux se groupent dans une catégorie, alors que les chlorures des mêmes métaux se rejoignent dans l'autre, avec divers nitrates.

IV. — Oxydations catalytiques des polyphénols par les sels de métaux alcalins, dissolvants de l'amidon

Cependant, il m'a été possible de placer ici une comparaison assez inattendue avec un phénomène tout différent : il s'agit de l'oxydation de solutions aqueuses de divers polyphénols, tels que l'hydroquinone, le pyrogallol, le gayacol, par l'oxygène de l'air.

Une notion classique et fort ancienne, est que cette oxydation, lente dans la solution des corps purs, est annulée par la présence d'un acide, mais est activée avec une très grande puissance par l'apport d'une trace d'alcali quelconque dans le milieu oxydable. Cet alcali, d'ailleurs, ne prend lui-même aucune part définitive dans le phénomène, il reste libre : c'est un catalyseur qui agit par son élément commun, l'ion OH^- . En effet, les sels qui, en solution aqueuse, subissent la dissociation hydrolytique, dans le sens de l'alcalinité, comme ceux énumérés précédemment (phosphate trisodique, carbonate, acétate de

soude), sont aussi des activateurs énergiques de l'oxydation des polyphénols : cette réaction particulière pourrait, par suite, constituer un procédé très sensible pour déceler les alcalinités extrêmement faibles.

On peut trouver précisément d'autres catalyseurs éminemment actifs de cette réaction : c'est ce que j'ai précisément démontré pour les chlorures des métaux alcalins, alcalino-terreux et des terres rares, en solutions aqueuses, aux concentrations assez élevées de l'ordre de la normale (83) ; les nitrates des mêmes métaux agissent, moins énergiquement, dans le même sens ; par contre, les sulfates sont absolument inactifs (1).

Un fait à rapprocher des précédents, c'est la constatation, réalisée par M. DASTRE (84), que des hydrosols de fibrine, de caséine, d'ovalbumine, de gélatine, se dissolvent, sous l'influence du temps, quand on les additionne de chlorure de sodium à dose élevée (15 0/0) ; on sait que cette action s'accomplit aussi sous l'influence de faibles alcalinités.

On conviendra que ces coïncidences peuvent être suggestives :

Des chlorures, des nitrates, ont sur l'amidon ou sur d'autres colloïdes une action dissolvante analogue à celle des ions OH_- ; les mêmes sels présentent le même parallélisme d'action dans l'oxydation des polyphénols. Identiquement, dans ces deux procès si dissemblables, les sulfates déjà cités se groupent avec les générateurs d'ions H_+ .

Faut-il donc voir, du côté des premiers, une hydrolyse libérant un excès d'ions OH_- , et, dans les seconds, par le même mécanisme, un effet des ions H_+ ? Mais les chlorures, les nitrates, les sulfates, des métaux alcalins ou alcalino-terreux sont bien neutres à tous les indicateurs.

(1) Nous insistons bien sur ce point qu'il s'agit de sels cristallisés d'une grande pureté vérifiée, employés à une concentration relativement élevée.

V. — Possibilités d'un effet d'hydrolyse des sels

Si, cependant, on pouvait envisager la solubilisation de l'amidon, celle de l'albumine, et l'oxydation des polyphénols comme formant des test-objets d'une sensibilité beaucoup plus grande que ne le sont les indicateurs colorés usuels, pour déceler une alcalinité, ou un excédent d'ions OH_- , on pourrait, par suite, rapporter à un mécanisme unique, le rôle si singulier de ces sels, réputés parfaitement inertes, et qui agissent, en réalité, d'une façon si marquée.

L'hypothèse est soutenable : ces réactions seraient, en quelque sorte, catalytiques, laissant libre l'élément actif, l'ion hydroxyle présent à une dose chimiquement insaisissable, mais dont l'action peut ainsi se poursuivre, et dont l'effet peut s'accroître avec le temps, alors que les virages d'indicateurs colorés sont des réactions de saturation chimique instantanée, modifiant aussitôt, et définitivement, l'alcalinité infiniment petite qu'il s'agit de révéler, infiniment trop faible pour constituer une quantité appréciable du produit différemment coloré.

Nous pouvons, du reste, trouver dans la théorie actuelle de l'hydrolyse des sels, des arguments convergents vers la même idée. Appliquons, en effet, cette théorie à un sel AM , A étant le radical acide, M étant le radical métallique. La réaction d'hydrolyse est :



Chacune des molécules présentes subit la dissociation électrolytique et la solution contient des molécules AM , AH , MOH , et les ions A_- , M_+ , H_+ , OH_- .

Parmi les relations d'équilibre de ce système, nous savons que l'une traduit l'égalité absolue des charges électriques, positives et négatives, dans la solution, ce qui s'exprime par l'égalité suivante des concentrations : $C_{\text{H}} + C_{\text{M}} = C_{\text{A}} + C_{\text{OH}}$. Or, pour que la solution soit exactement neutre, il faut que les

concentrations en ions H_+ et OH_- soient égales. Cela étant, on a $C_H = C_{OH}$, et il en résulte que $C_A = C_M$. Si l'on défalque, de ces concentrations en ions M_+ et en ions A_- , les parts égales qui proviennent de la dissociation ionique des propres molécules du sel AM , il reste, de ces mêmes ions, les produits de la dissociation de l'acide et de la base formés, d'après la réaction (1), en quantités équimoléculaires : pour que la neutralité existe, il faut que ces deux quantités résiduelles soient égales, ce qui ne peut avoir lieu que si les degrés de dissociation de l'acide et de la base sont égaux. Si nous rappelons ici qu'il s'agit d'une solution saline non diluée, mais suffisamment concentrée, nous comprenons que sa neutralité parfaite théorique dépend de conditions exceptionnelles et que son état hydrolysé est de règle commune.

On pourrait dire que cette distinction est illusoire pour des sulfates, des chlorures, des nitrates, de métaux alcalins ; peut-être faudra-t-il modifier cette manière de voir.

Des observations précises de W. SPRING (85) ont montré que si les solutions étendues de ces sels sont optiquement vides, et d'une hydrolyse pratiquement nulle, les solutions concentrées de ce même sel ne le sont plus. KOHLRAUSCH (86) a aussi montré que des solutions de sels minéraux manifestent des changements dans leur conductibilité électrique, c'est-à-dire dans leur état moléculaire, d'un jour au lendemain. Enfin, W. SPRING (87) a récemment appelé l'attention sur ce fait, que de tels sels manifestent, dans le courant de plusieurs années, une variation lente de conductibilité électrique qu'il attribue à la disparition graduelle d'une hydrolyse immédiate formée au moment de la dissolution.

Il existe donc des observations qui tendraient à établir qu'une solution saline, neutre, en vérité, aux indicateurs colorés, ne l'est pas, vis-à-vis d'autres procédés plus délicats d'investigations ; enfin, il resterait, pour étayer la théorie émise, à montrer, en ce qui concerne l'amidon colloïdal, que ces changements sous l'influence des ions H_+ et OH_- , sont d'une sensibilité extrême, au point d'être actionnés par des doses de

ces ions que les indicateurs chimiques ne puissent révéler ; c'est bien ce que prouve l'expérience suivante dans laquelle j'ai déterminé à quelle concentration maxima en potasse un hydrosol d'amidon pouvait encore subir la gélification ; pour cela, j'ai mesuré les temps de séparation spontanée du coagulum formé, par comparaison avec des échantillons acidulés ou neutres. J'ai obtenu des temps, tels que les suivants :

Acide sulfurique par litre .	0 gr. 09	témoin neutre
Temps (en heures) . . .	66	120
Potasse par litre . . .	0 gr. 036	0 gr. 112
Temps (en heures) . . .	480	500
		8 gr. 400
		20 jours (légère opalescence)

A la dose de 8 gr. 4 de potasse par litre, il se développe seulement en 20 jours un trouble léger, bleuâtre indiquant encore nettement un début de coagulation. A dose supérieure, plus rien ne se produit.

Dans ce dernier exemple, la concentration de l'agent catalytique de coagulation, l'ion H_+ , peut être déterminée par la loi d'action des masses : $C_H \times C_{OH} = 10^{-14}$, constante de KOHLRAUSCH. C_{OH} étant égale à 8 gr. 4 de potasse par litre, soit à $\frac{15}{100}$ d'ion-gramme, on trouve pour C_H la valeur $\frac{4}{15.000.000.000.000}$ de gramme, poids d'hydrogène dissocié en ions,, par litre de cette fausse solution alcaline, suffisant pour rompre l'équilibre initial des granules d'amidon. Cette extrême petitesse de la masse de l'élément actif, beaucoup plus faible encore que celles révélées chimiquement pour les actions de diastases, est bien uniquement appréciable par le changement d'état du colloïde, ce qui appuie notre manière de voir.

En résumé, la cause essentielle des changements d'état des colloïdes sous l'influence d'un sel serait son hydrolyse (1) et on pourrait grouper les faits dans l'énoncé suivant :

(1) La relation entre la valence des ions d'un sel et son hydrolyse en solution aqueuse a été déjà invoquée par SPRING (*Recueil. Trav. Chim.*, Pays-Bas. 19. 204. 1900) pour expliquer la coagulation. J. DUCLAUX la présente (*Thèse*, 1904, p. 83) pour justifier que l'intervention des ions n'est pas nécessaire dans la coagulation.

Vis-à-vis d'un colloïde électro-négatif, tel que l'amidon, un sel dissous agit comme un acide. si sa dissociation hydrolytique libère un excédent d'ions hydrogène.

Cet énoncé unique, avec ses symétriques, relatifs, soit aux ions OH_- , soit aux colloïdes positifs, contiendrait, en réalité, tout ce qui touche l'action des ions polyvalents, action certainement croissante avec leur valence. On sait fort bien que les sels à ions polyvalents présentent communément une dissociation hydrolytique d'autant plus grande que l'est la valence de leurs ions.

CHAPITRE II

ACTION DE QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES

I. — Effets coagulants et dissolvants

L'hypothèse émise en biologie d'un rapport existant entre la fonction diastasique et la structure colloïdale de son substratum cellulaire, justifie, comme nous l'avons vu, la nécessité d'entreprendre une pareille étude. Les premiers essais qui vont suivre semblent se relier aux précédents dans une loi générale. Ils ont tous été exécutés, par simple mélange, à température ordinaire, de l'hydrosol et du composé organique.

D'abord, certaines substances organiques n'exercent aucune influence visible : ce sont les acides formique, acétique, propionique, valériannique, oxalique, tartrique, isosuccinique, citrique, à doses diverses ; je n'ai pu constater aucune apparence spéciale, par comparaison à un échantillon pur, neutre, dans la marche de la gélification ; sans doute, la méthode que nous avons instituée, consistant à évaluer la concentration des filtrats à travers une membrane de collodion, préciserait une faible action de ces acides, insaisissable à un simple examen visuel du coagulum.

La glycérine, à faible dose, et les aldéhydes formique, acétique, à toutes concentrations, n'exercent aucune influence.

D'autres corps ont, à faible dose, une action coagulante extrêmement énergique : on peut citer l'accélération très marquée, due à l'addition de quelques millièmes d'alcool éthyli-

que, d'acétone (1), d'éther sulfurique ordinaire, d'éther acétique, d'acétal, d'acétonitrile; ces substances, parfois peu solubles, ont été toujours ajoutées à des doses telles que leur solution était complète.

On peut enfin grouper certains composés ayant un effet nettement retardateur : tels sont l'urée, l'acétamide, l'acétate d'ammoniaque, le phénol, les polyphénols, tels que la résorcine, l'hydroquinone, la pyrocatechine, le pyrogallol, enfin les amines, dont l'action dissolvante a été déjà rattachée à celle des alcalis minéraux.

II. — Effets des substances organiques sur le pouvoir rotatoire de l'amidon

Comme précédemment, il y a lieu de se demander si ces divers modificateurs de l'état colloïdal agissent aussi sur le pouvoir rotatoire.

Nous allons retrouver ici la même coïncidence des effets déjà observés, dont aucune explication *a priori* ne peut rendre compte ; effectivement, l'addition de l'une des substances coagulantes énumérées, qui, d'ailleurs, ne modifie pas la solution parfaite, ne change jamais le pouvoir rotatoire ; au contraire, on observe, pour toutes les solutions stabilisantes, des abaissements fort notables, d'une moyenne de 10 0/0.

Par conséquent, les mêmes apparences, déjà signalées dans l'action des acides et des bases, puis des sels, se retrouvent encore ici, groupées dans le même ordre.

Est-il possible de rattacher par un lien commun les actions de substances si différentes, ou bien, n'y a-t-il, dans cet ordre constant des choses, qu'une coïncidence, d'autant plus singulière qu'elle est plus persistante ?

(1) Au sujet de l'alcool et de l'acétone les doses employées ici, accélératrices de la gélification, sont excessivement faibles par rapport aux doses massives nécessaires pour réaliser la précipitation immédiate de l'amidon.

S'agit-il de transformations chimiques? Faut-il comprendre ainsi la gélification accélérée par des traces des composés précédents? On ne voit pas très bien la nature des réactions possibles avec l'amidon, réactions qui seraient produites à la température ordinaire, et plus rapides même à 0°, comme on l'a déjà vu dans la description générale des phénomènes.

Dans la stabilisation du colloïde, la même hypothèse est aussi discutable : s'agit-il d'un amidonate de phénol, ou bien d'un phénate d'amidon, qui se formerait lorsque le phénol retarde la gélification et abaisse aussi le pouvoir rotatoire? S'il faut ici faire retour vers les analogies de l'amidon et des sucres, nous trouvons bien, à propos des sucres réducteurs, que sous l'influence des polyphénols, en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique à haute concentration, et à des températures élevées, des réactions chimiques, non définies, fort complexes, progressives, donnent naissance à des produits de condensation ou de désagrégation de ces sucres; la chimie des sucres tire de cette origine des procédés colorimétriques usités pour caractériser divers groupes de ces composés.

Mais, comparons à l'amidon : ce corps n'est pas un sucre réducteur; il n'y a, dans le cas présent, aucune addition de doses massives ou minimales d'un acide fort ou action d'une température élevée; l'effet dissolvant, ou l'abaissement du pouvoir rotatoire, n'est pas progressif, mais est instantané, définitif, à température ordinaire; il n'apparaît jamais aucune coloration. Rien, dans cette manière d'être, ne rappelle une réaction chimique entre composés organiques, dans laquelle généralement l'équilibre met un certain temps à se produire. Et puis, si les phénols sont des dissolvants, nous voyons, dans cette même classe, apparaître des amides, composés qui, en solution aqueuse, ont une tendance à s'hydrolyser et à former des ions OH^- .

D'autre part, une interprétation exclusivement physique de l'effet dissolvant est aussi inacceptable, à cause du changement optique simultané.

Cette même interprétation s'impose-t-elle dans le sens de la

gélification? S'il en est ainsi, la minime addition d'alcool, d'éther ordinaire, d'éther acétique, d'acétal, d'acétone, d'acétonitrile, produirait une variation notable de la tension superficielle totale au contact des granules, soit en augmentant celle inhérente à la cohésion, soit en diminuant celle d'origine électrique. En ce qui concerne la cohésion, existe-t-il des exemples connus d'une telle variation physique, par suite d'une modification aussi petite dans le liquide homogène? Peut-on, d'ailleurs, concevoir que la même cause abaisse la tension superficielle électrique, ou diminue la différence de potentiel au contact des granules? Modifie-t-elle la concentration en ions du milieu, et la distribution de ces derniers dans la couche superficielle? Ce sont des questions qui sollicitent de nouvelles recherches.

III. — Comparaisons avec les actions d'acides, de bases et de sels

Si nous prenons cependant pour guide les quelques constatations déjà faites au cours de ce travail, nous pourrions remarquer que tous les composés organiques, doués d'une influence dissolvante, possèdent des fonctions OH, ou peuvent en engendrer par leur hydrolyse. A ces groupements OH, pourraient correspondre quelques ions hydroxyle dans la solution aqueuse. Ceci suppose que des substances organiques peuvent avoir un coefficient de dissociation électrolytique non rigoureusement nul, mais extrêmement petit, en solution aqueuse.

Il n'y a rien là qui doive nous étonner : d'abord, les composés organiques peuvent avoir une conductibilité électrique excessivement faible, non mesurable avec précision, à cause de l'erreur, du même ordre de grandeur, due à des impuretés ; ensuite, si nous nous en référons à cette notion démontrée que les réactions chimiques en solutions aqueuses s'accomplissent seulement entre les parties ionisées, celles qui se passent entre

composés organiques devraient à cette même cause, la présence rare de quelques ions, la propriété de se développer suivant ce mode lent, progressif, que l'on observe communément pour toutes ces transformations; sinon, il faudrait admettre que le mécanisme des réactions entre corps organiques est totalement différent de celui des réactions minérales.

Dans le cas actuel, l'extrême sensibilité d'action catalytique des ions H_+ et OH_- que nous avons démontrée, expliquerait les changements observés, dont tous les caractères coïncident avec ceux qui nous ont permis déjà d'énoncer une règle commune.

CONCLUSIONS

Première partie

Chapitre premier. — L'étude physico-chimique des colloïdes organiques doit débiter par l'amidon, le moins compliqué, le plus facilement isolable à l'état pur, parmi les complexes organisés.

La constitution des substances colloïdales organiques ne peut être définitivement fixée par les procédés de transformation diastatiques, car le réactif est aussi inconnu que la matière elle-même, et les interprétations sont, de ce fait, nécessairement incertaines.

Les méthodes physico-chimiques, qui examinent la substance sans la détruire, sont éminemment propres à suivre ses états successifs, dans les diverses phases de son évolution naturelle.

Chapitre II. — Les théories actuelles de l'état colloïdal n'attribuent, en général, aucune modification interne à la substance même du colloïde, qui serait chimiquement invariable.

Chapitre III. — Les recherches sur la constitution de l'amidon ont conduit à des conclusions variées, contradictoires. La théorie d'EMILE DUCLAUX affirme la possibilité d'une transformation, pratiquement réversible, de l'amidon au maltose.

Deuxième partie

Chapitre premier. — L'empois d'amidon naturel n'est pas

un colloïde et ne renferme aucune substance en solution parfaite.

Une déminéralisation partielle, accompagnée d'une action lente de l'eau à la température ordinaire, transforme l'amidon en un colloïde à gélification spontanée, réversible, vis-à-vis de la température, ce qui conduit à envisager la matière amyliacée naturelle, minéralisée, comme le produit d'une coagulation de la substance des sucs cellulaires, par concentration, élimination d'eau, et action des électrolytes du milieu salin.

Chapitre II. — La matière de l'hydrosol d'amidon est formée d'une multitude d'agrégaats moléculaires, représentant des degrés de condensation variés d'un même noyau générateur, dont les plus simples, invisibles à l'ultra-microscope, sont en solution parfaite, et se distinguent par leurs divers pouvoirs rotatoires. Ces agrégaats poursuivent leur condensation dans la gélification spontanée, avec élimination de molécules d'eau, ou se segmentent en reprenant, avec fixation de ces mêmes molécules, les formes les moins condensées, dans la solubilisation des gels par l'action de la chaleur.

Chapitre III. — Dans cette transformation réversible, inexplicable par les théories actuelles de l'état colloïdal, la substance entière demeure toujours à l'état d'amidon chimiquement homogène, quel que soit l'état physique apparent.

L'amidon est un colloïde réversiblement et totalement soluble : une telle propriété d'un colloïde organique, loin d'être incompatible avec la stabilité de la vie cellulaire, expliquerait l'élasticité de ses diverses fonctions et les transformations faciles de la substance organisée, autour d'un état d'équilibre normal.

Troisième partie

Chapitre premier. — Les travaux antérieurs, concernant l'action des acides et des bases sur l'amidon, établissent l'insuffisance d'une théorie exclusive dans l'interprétation des changements du colloïde.

Chapitre II. — Les acides sont des accélérateurs, les alcalis sont des retardateurs de la gélification spontanée : ils agissent, avec la même intensité, à égale concentration en ions H_+ ou OH_- , quelle que soit la molécule active. Les acides ne sont pas fixés, alors que les bases sont absorbées. Ces réactifs ne font que modifier la vitesse de la gélification spontanée sans changer aucun de ses caractères, comme la réversibilité ; le changement d'état a ainsi une cause unique, indépendante de la réaction du milieu, variant seulement en grandeur ou intensité d'une façon continue, sans que rien de spécial se passe en-deçà et au-delà de la neutralité chimique.

Les alcalis abaissent également le pouvoir rotatoire de l'amidon à concentration égale en ions OH_- ; la théorie de PERRIN permet de grouper les divers phénomènes observés : l'alcali est un stabilisant qui divise les agrégats moléculaires en éléments plus petits que ceux du milieu chimiquement neutre, que nous reconnaissons comme étant de l'amidon.

Chapitre III. — La préparation de composés alcalins d'absorption par la méthode d'obtention des sucates, conduit à la même déduction : la non-existence d'une combinaison chimique de l'amidon et de l'alcali.

L'application de la loi des équilibres chimiques aux mesures d'absorption démontre encore le même fait ; elle conduit, en outre, à considérer la désagrégation progressive des complexes d'amidon, sous l'influence de l'alcali, comme réalisée avec un équilibre de dissociation, jusqu'au terme le plus simple, groupé à la molécule de base dans un pseudo-composé chimique, analogue aux hydrates de sels.

Quatrième partie

Les sels et les substances organiques agissent sur l'amidon colloïdal, soit comme accélérateurs, soit comme retardateurs de la gélification spontanée, sans changer aucun de ses caractères. Ceux qui dissolvent agissent aussi sur le pouvoir rotatoire et une analogie avec l'action des acides et des bases con-

duirait à assigner, dans le phénomène unique de la gélification progressive, réversible, de l'amidon, un rôle prépondérant aux ions H_+ et OH_- , apportés par l'hydrolyse des sels ou des matières organiques présentes : leur fixation mutuelle correspondrait à un effet dissolvant, et leur élimination aurait pour conséquence nécessaire le retour vers la forme solide, déshydratée, du colloïde.

Conclusions générales

La méthode adoptée dans ces recherches serait vraisemblablement applicable aux colloïdes plus compliqués de la série des matières albuminoïdes. En évitant d'abord les difficultés d'interprétation dues à l'usage général des diastases, comme réactifs plus inconnus encore que la substance elle-même, on pourrait ensuite utiliser les résultats acquis, en vue d'une documentation plus certaine sur les actions diastasiques, dans leur étude particulière.

D'autre part, la manière d'être des divers réactifs, acides, bases, sels, substances organiques pures, modificateurs de l'état colloïdal d'une substance organique, telle que l'amidon, peuvent suggérer quelques hypothèses nouvelles, susceptibles de vérifications expérimentales, sur la constitution même des diastases.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. DUCLAUX. — *Journal Chim. Phys.* T. V, p. 40 et 45, 1907.
- (2) MALFITANO. — *Revue générale des Sciences*, 1908, p. 614.
- (3) A. REYCHLER. — *Journal Chim. Phys.* T. VII, n° 4, 28 février 1909, p. 10.
- (4) E. DUCLAUX. — Cours de Microbiologie. Faculté des sciences de Paris (inédit). 1901.
- (5) MALFITANO. — *C. R. Acad. Sciences.* T. CXXXIX, p. 1221, 1904.
- (6) J. DUCLAUX. — *C. R. Acad. Sciences.* T. CXL, p. 1544 et *Journal Chim. Phys.* T. V, p. 40, 1907.
- (7) E. FOUARD. — *C. R. Acad. Sciences.* T. CXLVI, p. 978, 1908.
- (8) COTTON et MOUTON. — *Journal de Chim. Phys.* T. IV, 1906, p. 367.
- (9) M^{me} GATIN-GRUZEWSKA. — *C. R. Acad. Sciences.* T. CXLVI, p. 541, 1908.
- (10) J. DUCLAUX. — *Journal Chim. Phys.* T. VII, n° 6, p. 413, octobre 1909.
- (11) E. DUCLAUX. — *Traité de Microbiologie.* T. II, chap. XV, 1899.
- (12) J. DUCLAUX. — Thèse de doctoral, 1904 et *Journal Chim. Phys.* T. V, 1907, p. 29.
- (13) HARDY. — *Zeit. Phys. Chem.* 33. 385 (1900).
- (14) BREDIG. — *Anorganische Fermente.* Leipzig (1901) (Engelmann).
- (15) J. PERRIN. — *C. R. Acad. Sciences.* T. CXXXVII, p. 564, 1903.
- (16) J. DUCLAUX. — *Thèse*, 1904, p. 43.
- (17) J. DUCLAUX. — *Thèse*, 1904, p. 39-40.
- (18) HARDY. — *Zeit. Phys. Chem.* 33. 326. 1900.
- (19) E. FOUARD. — *C. R. Acad. Sciences.* T. CXLIV, p. 1368 (1907) et t. CXLVI, p. 980, 1908.
- (20) A. REYCHLER. — *Journal Chim. Phys.* T. VII, nos 5 et 7 (1909). T. VIII, n° 1 (1910) et *Bull. Soc. Chim.*, Belgique. T. XXIII, 1909.
- (21) CAVENTOU. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 2^e série, t. XXXI, p. 337.
- (22) GUIBOUT. — *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XL, 1829.
- (23) DE SAUSSURE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 2^e série, t. XI, p. 385.
- (24) RASPAIL. — *Ann. des Sciences nat.* 1825.
- (25) GUÉRIN-VARY, CHEVREUL. — *Ann. de Chim. et de Phys.* T. LVI, 1834.
- (26) PAYEN et PERSOZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 2^e série, t. LVI, p. 337.
- (27) BROWN et HERON. — *Liebigs' Annalen.* T. CXLIX, 1879, p. 165.

- (28) BÉCHAMP. — Mémoire de la Société industrielle du nord de la France. 1884.
- (29) E. DUCLAUX. — *Traité de Microbiologie*. T. II, 1899, chap. XXII, XXIII, XXIV et XXV.
- (30) L. MAQUENNE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. II, 1904.
- (31) L. MAQUENNE et E. ROUX. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. IX, 1906.
- (32) M^{me} GATIN-GRUZEWSKA. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLVI, p. 540, 1908.
- (33) E. DUCLAUX. — *Cours de Microbiologie*. T. II, p. 394, 1899.
- (34) L. MAQUENNE et E. ROUX. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. IX, 1906, p. 202.
- (35) GULDBERG et WAAGE. — *Journal für prakt. Chem.* [2] 49. 69
- (36) E. DUCLAUX. — *Traité de Microbiologie*. T. II, 1899, chap. VIII, p. 138.
- (37) L. MAQUENNE et E. ROUX. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. IX, 1906, p. 190.
- (38) BROWN et PICKERING. — *Journ. of the Chem. Soc.* 1897, p. 783.
- (39) E. DUCLAUX. — *Cours de Microbiologie*. T. II, p. 152, 1899.
- (40) MORITZ et GLENDINNING. — *Journ. of the Chem. Soc.* 1892, p. 680.
- (41) LINDET. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CVIII, p. 453, 1889.
- (42) J. WOLFF et A. FERNBACH. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXXXVII, p. 718 (1903).
- (43) L. MAQUENNE. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLVI, p. 543, 1908.
- (44) A. FERNBACH et J. WOLFF. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXL, p. 1403, 1905.
- (45) E. FOUARD. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLIV, p. 501 et 1366, 1907.
- (46) A. FERNBACH et J. WOLFF. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXL, p. 1403, 1905.
- (47) J. DUCLAUX. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXL, p. 1544, 1905 et *Journal de Chim. et de Phys.* T. V, 1907.
- (48) W. SPRING. — *Bull. Congrès de Chimie et de Pharmacie de Liège*. 1905, t. I, p. 229.
- (49) A. FERNBACH et J. WOLFF. — *C. R. Acad. Sciences*. 4 novembre 1903.
- (50) W. SPRING. — *Bull. Soc. Chim., Belgique*. T. XXIV, p. 112 (1910).
- (51) E. FOUARD. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLVII, p. 813 (1908).
- (52) E. FOUARD. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLVII, p. 931 (1908).
- (53) E. DUCLAUX. — *Leçons de Microbiologie*. T. II, p. 152, 1899.
- (54) VAN TIEGHEM. — *Traité de Botanique*, p. 515 et 528.
- (55) L. MAQUENNE. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. II, 1904, p. 124 et 125.
- (56) FORD et GUTHRIE. — *Journ. of the Chem. Soc.* Vol. 89, part. I.
- (57) DEMOUSSY. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLII, p. 933, 1906.
- (58) L. MAQUENNE. — *Conférence Soc. Chim.* Juillet 1906, p. VI et VII et L. MAQUENNE et E. ROUX. — *Ann. de Chim. et de Phys.* 8^e série, t. IX, p. 213, 1906.

- (59) C. TANRET. — *Bull. Soc. Chim.* de France. 4^e série, t. V, n^o 7, p. 310.
(60) A. REYCHLER. — *Bull. Soc. Chim.* de Belgique. T. XXIII, 1909, p. 379.
(61) LOBRY DE BRUYN. — *Berichte d. D. chem. Ges.* 28 3082.
(62) LE CHATELIER. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLIX, p. 252 (1909).
(63) J. PERRIN. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXXXVII, p. 564 (1903) et *Journal de Chim. et de Phys.* II, p. 601 et III, p. 50.
(64) J. DUCLAUX. — *Thèse*, 1904, p. 54.
(65) H. FREUNDLICH. — *Kapillarchemie*, p. 150-151.
(66) PELET-JOLIVET. — *Bull. Soc. Chim.* 4^e série, t. V, n^o 11, p. 626.
(67) A. REYCHLER. — *Journal de Chim. et de Phys.* T. VII, p. 497 et p. 362 et *Bull. Soc. Chim.* de Belgique. T. XXIII, 1909.
(68) W. BILTZ. — *Berichte*. 37. 3138.
(69) H. PREUNDLICH. — *Zeits. fur Phys. Chem.* 57. 385.
(70) MAQUENNE. — *Les Sucres et leurs dérivés*, p. 629 et 643.
(71) SOUBEIRAN. — *Journal de Pharmacie* (3) I (469) et PFEIFFER et TOLLENS. — *Liebig's Annalen der Chem.* 240, p. 285.
(72) LESCŒUR et MORELLE. — *C. R. Acad. Sciences*. T. LXXXVII, p. 246.
(73) L. MAQUENNE. — *Les Sucres et leurs dérivés*, p. 247.
(74) E. FOUARD. — *Bull. Soc. Chim.* de France. T. V, n^o 15, p. 828 (1909).
(75) W. BILTZ. — *Journal de Chim. et de Phys.* T. VII, p. 570.
(76) A. REYCHLER. — *Les Théories physico-chimiques*. 3^e édition, p. 346 et 345 et J. PERRIN. — Cours de la Faculté des sciences de Paris.
(77) W. OSTWALD. — *Abrégé de Chimie générale*, p. 448 (Georges Carré), 1893 et *Zeitsch. fur Phys. Chem.* 3. 170 (1889).
(78) NERNST. — *Theoretische Chemie*. 1907, p. 412; WALKERS. — *Introduction to the Physical Chemistry*. 1907, p. 282, et PH. A. GUYE. — *Journal de Chim. et de Phys.* T. VI, 1908, p. 294.
(79) J. PERRIN. — Cours de Chimie physique de la Faculté des sciences de Paris et *Bulletin des séances de la Société française de physique*. 1907, 4^e fascicule, p. 46.
(80) J. PERRIN. — Cours de Chimie physique de la Sorbonne. 1909-1910.
(81) L. MAQUENNE. — *Les Sucres et leurs dérivés*, p. 505.
(82) J. DUCLAUX. — *La Chimie de la matière vivante* (nouvelle collection scientifique), 1910, p. 134 et *Revue générale des sciences*, 21^e année, n^o 4, 28 février 1910, p. 141 et 142.
(83) E. FOUARD. — *C. R. Acad. Sciences*. T. CXLII, p. 796 et 1463, 1906.
(84) DASTRE. — *C. R. Soc. Biol.* T. XLVI, p. 375, 1894 et DASTRE et FLORESCO. — *C. R. Soc. Biol.* T. XLVII, p. 669, 1895.
(85) W. SPRING. — *Bull. Congrès de Chimie et de Pharmacie* de Liège. 1905, t. I, p. 229 et *Bull. Soc. Biol.* de Belgique. T. XXIV, p. 112, 1910.
(86) KOHLRAUSCH. — *Wiedemann Ann.* T. XXVIII, p. 175 (1885) (en note).
(87) W. SPRING. — *Bull. Soc. Chim.* de Belgique. T. XXIV. p. 116, 1910.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	I
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Considérations relatives à l'état colloïdal et à la constitution physico-chimique de l'amidon

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES D'ÉTUDES DE L'ÉTAT COLLOIDAL

	Pages
I. — But des présentes recherches	1
II. — Méthodes antérieures	3
III. — Méthodes actuelles	4
1 ^o Division mécanique par la membrane de collodion	5
2 ^o Chaleur	6
3 ^o Lumière. Diffusion	6
Microscope ultra-microscope	6
Lumière polarisée. Polarisation rotatoire	7
4 ^o Electricité. Transports électriques	9
Conductibilités électriques	10
5 ^o Analyses chimiques	11

CHAPITRE II

LES THÉORIES DE L'ÉTAT COLLOIDAL

I. — L'état colloïdal, suivant Emile Duclaux	13
II. — Théories actuelles	14
III. — Colloïdes réversibles et colloïdes irréversibles	17

CHAPITRE III

L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR LA CONSTITUTION
DE L'AMIDON

	Pages
I. — Recherches antérieures. Exposé des propriétés essentielles de l'amidon	20
II. — Théories de M. Maquenne	22
III. — Incertitude de nos connaissances sur la constitution de l'amidon.	24
IV. — Interprétation des résultats par les raisonnements de la mécanique chimique	25
V. — Conception de E. Duclaux sur la réversibilité des transformations de l'amidon	30
VI. — Démonstration de M. Horace T. Brown, de l'homogénéité chimique de l'amidon	32

DEUXIÈME PARTIE

La structure colloïdale de l'amidon

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'AMIDON

I. — L'empois d'amidon n'est pas un colloïde.	35
II. — L'empois d'amidon ne renferme aucune substance en solution parfaite.	36
III. — Préparation d'un amidon colloïdal	38
IV. — Propriétés physico-chimiques de l'amidon colloïdal	39
Caractères physiques	39
Observations microscopiques	40
Phénomène de Tyndall	40
Transport dans le champ électrique	40
Coagulation	40
Gélification spontanée	40
Gélification au contact des électrolytes	41
V. — Action de la chaleur	42
VI. — Réversibilité de la gélification.	43
VII. — Caractères chimiques de l'amidon colloïdal	46
VIII. — L'amidon naturel peut être considéré comme un colloïde coagulé.	47

CHAPITRE II

LES TRANSFORMATIONS DE L'AMIDON COLLOÏDAL A L'ÉTAT PUR

I. — Préparation d'une solution parfaite d'amidon	50
---	----

	Pages
II. — Caractères physiques de la solution parfaite d'amidon.	51
Diffusion de la lumière, observation de Tyndall	51
Observation ultra-microscopique.	51
Action des électrolytes	51
Transport dans un champ électrique	52
III. — Caractères chimiques de la solution parfaite d'amidon	53
IV. — Caractères particuliers de la solution parfaite d'amidon	54
V. — Variation du pouvoir rotatoire de l'amidon dans une même solution parfaite.	56
VI. — La solution parfaite contient l'amidon à divers degrés de condensation moléculaire.	58

CHAPITRE III

ACTION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU SUR L'AMIDON COLLOIDAL

I. — Intervention de l'eau dans les changements d'états du colloïde .	60
II. — L'état solide et l'état dissous de l'amidon sont deux formes réversibles	61
III. — L'homogénéité chimique de l'amidon.	62
IV. — Marche réversible de la condensation dans la gélification spon- tanée.	64
V. — Solubilisation spontanée de l'hydrosol d'amidon.	66
VI. — Caractères généraux de la gélification spontanée	68
VII. — L'amidon, colloïde organique, est réversiblement et totale- ment soluble	70

TROISIÈME PARTIE

Action des acides et des bases sur l'amidon colloïdal

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

I. — Attributions de diverses fonctions chimiques à la molécule d'amidon	74
II. — Influences physiques dans le phénomène d'absorption	76
III. — Insuffisance des théories exclusives	77

CHAPITRE II

ACTION DES ACIDES ET DES BASES SUR L'AMIDON COLLOIDAL. RECHERCHES
PERSONNELLES

I. — Caractères généraux de cette action	81
Fouard	10

	Pages
II. — L'absorption d'un alcali par l'amidon ne peut être un phénomène purement chimique.	83
III. — Mesure de l'action coagulante des acides	84
IV. — Les changements d'états, en milieu acide, neutre ou alcalin, obéissent à une loi unique	86
V. — Explications diverses du phénomène de gélification.	88
VI. — Observations ultra-microscopiques	90
VII. — Insuffisance d'une théorie exclusive : l'action des alcalis est de nature physico-chimique	92
VIII. — La phase physique du phénomène de dissolution suit la théorie de J. Perrin.	94
IX. — Impossibilité d'une interprétation chimique exclusive. Application de la théorie de J. Perrin	97

CHAPITRE III

L'ABSORPTION DES ALCALIS PAR L'AMIDON

I. — Préparation classique du composé d'absorption : il n'existe aucune combinaison chimique d'amidon et de potasse	100
II. — La théorie chimique de l'adsorption de Reychler. Démonstration de la non-existence d'un composé chimique d'amidon et de potasse.	104
III. — L'absorption de l'alcali varie avec l'état physique de l'amidon	110
IV. — Action comparée des divers alcalis	111
V. — Remarques sur le caractère chimique de la réaction d'absorption.	114
VI. — Variation continue du pouvoir rotatoire de l'amidon en solution parfaite avec la concentration en alcali.	117

QUATRIÈME PARTIE

Action de divers sels et substances organiques
sur l'amidon colloïdal.

Caractères généraux	119
-------------------------------	-----

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES SELS

I. — Effets coagulants, effets dissolvants	120
II. — Effets des sels sur le pouvoir rotatoire	122
III. — Analogies de l'action des sels avec celle des acides et des bases.	123
IV. — Oxydations catalytiques des polyphénols par les sels de métaux alcalins, dissolvants de l'amidon	124
V. — Possibilités d'un effet d'hydrolyse des sels.	126

CHAPITRE II

ACTION DE QUELQUES SUBSTANCES ORGANIQUES

I. — Effets coagulants et dissolvants.	430
II. — Effets des substances organiques sur le pouvoir rotatoire de Pamidon	431
III. — Comparaisons avec les actions d'acides, de bases et de sels . .	433
CONCLUSIONS	435
BIBLIOGRAPHIE	439

DEUXIÈME THÈSE

SUR UN PROCÉDÉ PRATIQUE DE PRÉPARATION DES MEMBRANES SEMI-PERMÉABLES. SON APPLICATION A LA MESURE DES POIDS MOLÉCULAIRES.

La préparation d'une membrane semi-perméable par la méthode de TRAUBE et PFEFFER est d'une pratique extrêmement difficile : presque toujours, des bulles d'air, retenues mécaniquement dans les pores de la porcelaine utilisée comme support, forment obstacle à la rencontre des deux liquides précipitants, et laissent ainsi des cavités filtrantes.

J'ai pensé que la membrane de collodion, obtenue communément sans aucune bulle d'air dans son épaisseur, renfermant des pores dont les dimensions sont uniquement de l'ordre de grandeur des molécules, pourrait très facilement servir de support à la membrane de TRAUBE. Effectivement, si on plonge un sac de collodion, renfermant, par exemple, une solution de tannin à 2 0/0, pendant une demi-heure, dans une solution de gélatine à 1 0/0, et qu'on le sépare ensuite, après lavages répétés, on peut reproduire avec cette nouvelle membrane toutes les expériences démonstratives de la semi-perméabilité. La préparation ne comporte aucune cause d'insuccès.

On peut d'ailleurs vérifier que le sac de collodion ordinaire ne possède, vis-à-vis des corps dissous, aucune propriété osmotique ; c'est une simple paroi filtrante.

Si cette membrane, d'une préparation aussi aisée, peut être utilisée dans des recherches biologiques, elle peut aussi immédiatement servir à l'étude du phénomène de l'osmose.

J'ai essayé ainsi d'appliquer cette méthode à la mesure des poids moléculaires des corps solubles dans l'eau, conformément à la loi des solutions de VANT'HOFF : on comprend de suite l'intérêt d'un tel procédé, en analyse chimique, si l'on remarque qu'une solution aqueuse centinormale d'un corps pur donné, qui provoque un abaissement cryoscopique de 18 centièmes de degré, correspond, d'après les données de PFEFFER, à une pression osmotique équilibrée par une colonne d'eau de plus de 2 mètres : cet exemple suffit à montrer l'incomparable sensibilité de la méthode osmotique, en regard de celle des méthodes actuellement connues. Toute la difficulté, en l'état actuel de la question, réside dans la vérification expérimentale du nombre constant qui, comme dans les essais cryoscopiques et ébullioscopiques, permet de déduire le poids moléculaire de la grandeur mesurée, ici la hauteur d'une colonne d'eau, au moment de l'équilibre.

Mes premiers essais dans cette voie m'ont conduit à diverses observations : d'abord, le sac de collodion est extensible, et peu élastique, de sorte que, sous l'influence de la pression osmotique, il peut subir une déformation définitive, dans laquelle ses pores, préalablement obturés par le précipité de TRAUBE, se modifient elles-mêmes, en altérant la semi-perméabilité acquise par la membrane.

J'ai supprimé complètement cette imperfection, en formant la membrane de collodion sur une toile métallique de cuivre, à maille serrée, disposée en une surface cylindrique, soudée à chaque base à une douille de cuivre, fermée par un bouchon de caoutchouc.

De plus, pour éviter la déformation interne des pellicules précipitées, je les forme elles-mêmes sous une pression supérieure à celles qui seront à mesurer.

Mais il existe une difficulté qu'on ne pouvait prévoir à l'époque de PFEFFER : la membrane de gélatine tannique, ou de

ferrocyanure cuivrique, est une substance colloïdale ; nous savons bien aujourd'hui que ce coagulum ne peut avoir ni une constitution physico-chimique, ni une texture immuable ; au contact des solutions, il absorbe de la matière dissoute, qu'il abandonne partiellement à l'eau pure dans laquelle on immerge la cellule osmotique.

On conçoit ainsi, d'abord, que la *semi-perméabilité absolue* doit être impossible, ce que PFEFFER avait déjà constaté expérimentalement, ensuite que la semi-perméabilité n'est pas une propriété de degré constant pour une membrane donnée : elle varierait, comme la texture de cette membrane, avec le temps, et avec la nature des substances dissoutes en contact avec elles.

Cette difficulté expérimentale, qui n'avait sans doute qu'une importance négligeable dans les expériences de PFEFFER, accomplies avec des solutions relativement concentrées, peut devenir une cause d'erreur dans les mesures de poids moléculaires, où l'on n'utilise que des solutions très étendues.

Je pense avoir éliminé ces diverses influences par la technique suivante. Si, au lieu de laisser seulement 30 minutes environ au contact les deux solutions précipitantes de gélatine et tannin, par exemple, on les maintient en cet état plusieurs jours, les coagulums se contractent et prennent une texture à la fois plus serrée et moins variable, par l'effet ultérieur de l'eau pure ou des matières dissoutes ; l'obturation des pores y devient encore plus complète et plus stable si on met à profit la propriété des sels de métaux lourds de précipiter les coagulums à base de gélatine d'une façon définitive, sans retour vers la forme colloïdale.

De cette façon, je soumetts chaque cellule de collodion à une précipitation gélatino-tannique d'une durée de 3 ou 4 jours, suivie d'une immersion, pendant 24 heures environ, dans une solution étendue de sublimé ; puis, après un lavage sommaire instantané, je la soumetts à une précipitation de ferrocyanure de cuivre par un contact de quelques jours des solutions précipitantes, et enfin à une nouvelle précipitation identique de

gélatine-tannin. Après une série de lavages à l'eau distillée, prolongés pendant une dizaine de jours, on peut obtenir ainsi plusieurs membranes semi-perméables qui, pendant quelques semaines, donnent, dans diverses mesures, une constante fixe, la même pour toutes ces cellules.

On pourra, suivant le cas, remplacer le sublimé par d'autres sels coagulants, en particulier ceux dont on veut étudier le poids moléculaire, ou le degré de dissociation ionique; on évitera, par ce moyen, quelques causes d'erreur inhérentes au phénomène d'absorption en laissant au contact de la membrane, pendant un certain temps, la dissolution de sel, ou de matière organique, dont on veut précisément mesurer la pression osmotique; à la suite de chaque expérience de mesure, on abandonnera la cellule pendant 2 ou 3 jours, immergée dans l'eau distillée renouvelée plusieurs fois.

Après plusieurs essais, il y aura lieu de soumettre la membrane à un nouveau contact des solutions précipitantes de gélatine et tannin, pour assurer son retour à l'état initial, suivi d'une nouvelle période de lavages à l'eau distillée.

Ces précautions dans la préparation lente et dans la conservation prolongée de la cellule osmotique, quoique complexes en apparence, n'exigent en réalité que des manipulations très faciles et peu attachantes.

La mesure du poids moléculaire de la matière dissoute revient donc à évaluer les termes de la formule de VANT'HOFF : $p v = RT$, dans laquelle p représente la pression osmotique, v le volume de la molécule gramme, à la dilution de l'expérience, au moment de l'équilibre, quand la colonne d'eau surmontant la cellule ne s'élève plus, enfin T la température absolue, prise au moment de l'équilibre ($T = 273 + t$, où t représente la température ordinaire).

La mesure de p est extrêmement simple : la cellule étant remplie du liquide à étudier, on la ferme hermétiquement par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube capillaire de 1-2 millimètre de diamètre environ, ayant à peu près 1 mètre de hauteur, et dont l'extrémité inférieure affleure juste au plan

inférieur du bouchon ; on remplit d'abord complètement le tube sur toute sa hauteur, et on chasse ainsi par le tube les quelques bulles d'air qui ont pu être emprisonnées par le bouchon. On dégage ensuite légèrement celui-ci pour ne laisser dans le tube qu'une hauteur de liquide de quelques centimètres. On plonge la cellule, surmontée de son tube, dans l'eau distillée et on abandonne l'appareil à lui même, en surveillant la montée de la colonne liquide. Après un temps variable de 5 à 10 heures en moyenne, la hauteur maxima est atteinte et elle se maintient ainsi, sans variation apparente, pendant des semaines ; on la mesure en centimètres. Il faut la corriger de l'effet capillaire, en retranchant la petite colonne fixe dont s'élève librement, dans ce même tube, le liquide en expérience. L'emploi très simple du tube capillaire permet un accroissement de pression très rapide pour une admission totale d'eau de 1 à 2 dixièmes de centimètre cube et donne ainsi le maximum de rapidité dans cette opération : elle présente en outre l'avantage de ne pas faire varier sensiblement la concentration et le volume de la dissolution. La hauteur ainsi corrigée représente assez exactement la pression osmotique en colonne d'eau pure, puisque les solutions employées sont extrêmement étendues, à peu près à concentration millinormale.

Pour déterminer le poids moléculaire M il faut déterminer le volume v de la molécule gramme, qui intervient dans l'égalité de VANT'HOFF, $pv = RT$. Or, le titre de la solution en expérience est a 0/0 : si donc a grammes de matière dissoute occupent le volume 100 cmc. M grammes ou la molécule gramme occuperont un volume de $\frac{100 \times M}{a} = v$. L'égalité $pv = RT$ devient donc $p \times \frac{100 M}{a} = RT$.

Si on détermine très rigoureusement le titre a de la solution, ainsi que p et T , on tire $M = \frac{R}{100} \times \frac{aT}{p}$.

R doit être la constante connue de VANT'HOFF, soit 84.000 en

exprimant a en grammes, p en centimètres, ou dans le système cgs, $84.000 \times 981 = 83 \times 10^6$.

Il est évident que pour établir une technique de la méthode, il faut ou bien vérifier la valeur de M pour des corps connus, présentant le maximum de pureté, ou mieux encore, puisqu'en réalité on connaît certainement ces poids moléculaires, contrôler la constance expérimentale du coefficient R : c'est ce dernier moyen que j'ai adopté, avec des corps d'une pureté authentique, qui ont été le saccharose, le lactose, le glucose, la mannite (1).

Ces essais m'ont conduit à une constatation inattendue : au lieu d'obtenir pour $\frac{R}{100}$ la constante 840 de PFEFFER, on a systématiquement obtenu, dans une cinquantaine d'opérations, des valeurs toujours inférieures à celle-ci d'environ $1/3$, variant de 680 à 700, avec une moyenne de 693.

Faut-il soupçonner une imperfection de la membrane ? Son épaisseur totale, de 1 à $2/10$ de millimètre, est beaucoup plus faible que celle du vase poreux de PFEFFER ; si sa purification en sels précipitants, par lavages répétés, n'en est que plus facile, lui reste-t-il, par contre, une propriété filtrante atténuée, s'opposant à la semi-perméabilité absolue ? S'il en est ainsi, on n'observera qu'un maximum de hauteur momentané pour la colonne liquide, la filtration des molécules dissoutes devant abaisser d'une façon continue la pression osmotique. Or, il n'en est rien : la colonne reste fixe pendant des semaines ; la perte n'est donc pas appréciable. Il paraît vraisemblable que l'effet absorbant de la membrane, négligeable pour les concentrations des expériences de PFEFFER, exerce ici une influence manifeste, avec les corps purs employés dans les présents essais.

En conclusion, on peut prévoir que l'usage des membranes

(1) Je dois à l'obligeance de MM. Say, le saccharose pur, qui provient du laboratoire d'essais de la raffinerie Say ; le lactose et le glucose à M. B. Sauton qui les avait préparés tout spécialement ; la mannite cristallisée provient de la maison Merck.

de collodion, comme support de paroi semi-perméable, permettra de réaliser prochainement la mesure directe des poids moléculaires des corps, par la simple évaluation de la pression osmotique.

Ce travail a été poursuivi avec la collaboration de M. LE PRINCE DE TONNAY-CHARENTE : je suis heureux de lui en témoigner ici mes plus sincères remerciements.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 juin 1910.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Vice-Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

FONTENÉ.

